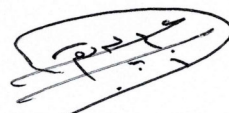


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

АЛЬ-МУЗАЙКЕР МОХАММЕД АЛИ ЯХЬЯ АЛИ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ И
СТОКОВ ТЕПЛА НА ПЕРЕНОС МИКРОЧАСТИЦ И ФОРМИРОВАНИЕ
ПАТТЕРНОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ ЖИДКОСТИ**

Специальность 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических
наук, доцент Иванова Н. А.

Тюмень 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МИКРО И НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ И СОЗДАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ ПАТТЕРНОВ ЧАСТИЦ	12
1.1 Прикладные аспекты эффектов самоорганизации микро и наночастиц в тонких пленках и каплях жидкости.....	12
1.2 Классификация методов управления переносом и формированием паттернов частиц на твёрдой поверхности	17
1.2.1 Пассивные методы	19
1.2.2 Активные методы.....	24
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31
2.1 Экспериментальная установка.....	31
2.3 Методика оценки площади паттерна	35
2.4 Анализ погрешности определения площади паттернов.....	37
2.5 Измерение скорости частиц	41
ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.....	43
3.1 Механизм динамического управления переносом микрочастиц в слое жидкости	43
3.2 Перенос и формирования паттернов микрочастиц полистирола в тонком слое изопропанола.....	46
3.2.1 Режим нагрева (отрицательный градиент температуры).....	46
3.2.2 Режим охлаждения (положительный градиент температуры).....	55

3.3 Перенос и формирования кластера микрочастиц полиэтилена в тонком слое жидкости	61
3.3.1 Режим нагрева (отрицательный градиент температуры).....	61
3.3.2 Режим охлаждения (положительный градиент температуры).....	65
3.4 Физико-математическая модель тепломассопереноса в тонком слое жидкости при локальном нагреве и охлаждении.....	68
3.4.1 Постановка задачи	68
3.4.2 Уравнения физическо-математической модели	69
3.4.3 Начальные и граничные условия.....	73
3.4.4 Параметры задачи	73
3.4.5 Численный метод	75
3.4.6 Результаты эксперимента и численного метода.....	76
3.4.6.1 Результаты эксперимента.....	76
3.4.6.2 Результаты моделирования.....	79
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	89
ГЛАВА 4. ДИНАМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ МИКРОЧАСТИЦАМИ ПОЛИСТИРОЛА В РЕЖИМЕ НАГРЕВ-ОХЛАЖДЕНИЯ	91
4.1 Механизм создания кольцевых паттернов	91
4.2 Влияние мощности охлаждения и промежутков времени охлаждения на размер кольцевого паттерна.....	96
4.3 Морфология распределения частиц по ширине кольцевого паттерна	99
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	102
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Процессы переноса нано- и микрочастиц в тонких пленках жидкости и формирования паттернов, требуемой структуры и морфологии на твердых поверхностях, имеют решающее значение в науке, технологиях нанесения покрытий с заданными функциональными свойствами, технологиях очистки поверхностей в электронике и оптике, сохранении объектов культурного наследия, а также в биотехнологиях и медицине, включая микрофлюидную сортировку и выделение редких клеток, адресную доставку лекарственных средств и локальное повышение концентрации веществ в коллоидных растворах.

Существующие методы манипуляции микро- и наночастицами либо работают только с единичными частицами для достижения высокой точности позиционирования их в пространстве (в формируемом паттерне), либо используют сложные технологические процессы, дорогостоящее оборудование, дополнительные химические реагенты, что, в большинстве случаев, не позволяет менять характер воздействия и параметры системы в процессе формирования паттерна. В результате гибкость создания и разнообразие форм паттернов остаются в значительной мере ограниченными, тогда как для управления переноса больших ансамблей частиц и динамического преобразования агрегатов частиц требуются точные, простые, гибкие, и, желательно, малозатратные методы.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день подходы к формированию требуемой морфологии (структуры) и переноса частиц, в испаряющихся коллоидных растворах, можно разделить на пассивные (Asbhi M. et al., 2017; Wang D. et al., 2004; Harris D. J. et al., 2007; Chen Y. et al., 2010) и активные (Caleap M. et al., 2014; Zhao Y. et al., 2008; Ashkin A. et al., 1997; Chen K. et al., 2010; Zheng Y. et al., 2011, Li Y. et al., 2015; Flores-Flores E. et al., 2015). Пассивные методы реализуются, например, путем создания рельефа на поверхности с помощью травления или литографии (Asbhi M. et al., 2017; Wang D. et al., 2004), или использования литография для испарения в открытых системах (в частности использования масок) (Harris D. J. et al., 2007). Активные методы

основаны на системе внешних воздействий, например, акустических волн (Calear M. et. al., 2014), движения мениска (Chen K. et. al., 2010), электрических магнитных полей (Edwards T. D. et. al., 2014; Wang M. et. al., 2013), использования оптического пинцета (Ashkin A. et. al., 1997).

Наиболее перспективными являются методы, основанные на действии эффекта Марангони, генерируемого в жидкостях путем приложения градиентов концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) (Malinowski R. et. al., 2018; Lv C. et. al., 2018) или температуры (Zheng Y. et. al., 2011, Li Y. et. al., 2015; Flores-Flores E. et. al., 2015). Потоки Марангони подавляют эффект самопроизвольного образования кофейных колец, позволяя собирать частицы в зоне воздействия и создавать требуемые распределения на подложках. Однако использование ПАВ в некоторой степени ограничивает применимость способа, поскольку молекулы вещества остаются в агрегатах частиц и могут изменить функциональные свойства полученного материала. Кроме того, применение таких способов требует поддержание расхода ПАВ для осуществления манипуляции частицами или нанесения паттерна.

Тепловой механизм Марангони представляется более перспективным, поскольку локальное (минимальное) воздействие на коллоидную систему (Zheng Y. et. al., 2011; Flores-Flores E. et. al., 2015) позволяет улавливать частицы, расположенные на больших расстояниях, вплоть до сантиметров, от источника тепла. Кроме того, в ходе нагревания локальное повышение температуры приближается к 20–25 градусам, что сравнимо с нагревом при воздействии акустических полей (Ding X. et. al., 2012). Однако эффективность и гибкость метода ограничена тем, что силы Марангони действуют только в одном направлении (от источника тепла), не позволяя осуществлять динамическое управление процессами осаждения частиц аналогично фотохимическому эффекту Марангони (Ivanova N. et. al., 2016; Du Frank. et. al., 2014).

Цель и задачи исследования. Развитие новых подходов к решению проблемы управления процессами переноса микрочастиц и создания на подложках упорядоченных структур (паттернов) требуемой морфологии в масштабах от

микрометров до сантиметров. Для достижения цели необходимо решить следующие научные задачи:

- 1) разработать экспериментальную установку и методику для изучения влияния тепловых источников и стоков на перенос микрочастиц в тонких слоях жидкости и морфологию результирующих паттернов;
- 2) разработать методику изготовления ячеек с твердыми подложками с вмонтированным металлическим стержнем, соединённым с модулем электрического контроля температуры;
- 3) экспериментально исследовать основные закономерности переноса микрочастиц термокапиллярным потоком и формирования паттернов на твёрдой подложке при локальном нагреве и охлаждении в зависимости от фракции частиц, свойств несущей жидкости и толщины её слоя;
- 4) экспериментально исследовать влияние мощности источника и стока тепла на характер переноса микрочастиц в тонких слоях жидкости и морфологии паттернов на подложках при фиксированных параметрах эксперимента;
- 5) предложить и продемонстрировать метод создания кольцевых паттернов различного масштаба и морфологии распределения частиц по ширине колец при динамическом управлении частицами в режиме «охлаждение-нагрев».
- 6) разработать математическую модель, позволяющую спрогнозировать и понять, как такие ключевые параметры как плотность теплового потока, толщина пленки и испарение влияют на поведение системы.

Научная новизна результатов исследования.

- Впервые изучен процесс переноса микрочастиц в слоях летучей и нелетучей жидкостей с помощью термокапиллярных течений, индуцированных локальным нагревом и охлаждением и предложен метод его динамического контроля.
- Установлены закономерности формирования паттерна частиц требуемой морфологии при изменении таких параметров, как толщина слоя несущей

жидкости, свойства жидкости, доля частиц, мощность источника и стока тепла.

- Разработана и апробирована методика создания кольцевых паттернов микрочастиц полистирола на поверхности стекла, основанная на динамическом управлении термокапиллярным потоком путем переключения знака температурного градиента в жидкости.
- Впервые изучено влияние мощности теплового источника и стока и длительности теплового воздействия на скорость формирования кольцевого паттерна микрочастиц, его размеры и профиль распределения микрочастиц по ширине кольца.
- Разработана математическая модель в приближении тонкого слоя, позволяющая описать пространственно-временную эволюцию толщины жидкого слоя, концентрации частиц, температуры жидкости и подложки, а также скорости потока вблизи подложки.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Результаты экспериментального исследования закономерности процесса переноса и микрочастиц полистирола в тонких слоях летучей жидкости и формирования паттернов при воздействии локального источника и стока тепла в зависимости от фракции частиц, толщины слоя, мощности источника и стока тепла.
- Результаты экспериментального исследования закономерности процесса переноса микрочастиц полиэтилена в тонких слоях летучей и нелетучей жидкости при воздействии локального источника и стока тепла в зависимости от свойств несущей жидкости и толщины слоя при заданном количестве частиц.
- Метод создания кольцевых паттернов микрочастиц различного масштаба и морфологии распределения частиц по ширине колец при динамическом управлении частицами в режиме «охлаждение-нагрев».

Личный вклад соискателя. Автор разработал экспериментальную установку, методику изготовления ячеек с твердыми подложками с вмонтированным металлическим стержнем, соединённым с модулем электрического контроля и методику исследования процессов переноса микрочастиц и формирования паттернов в тонких пленках жидкости при локальном нагреве и охлаждении, непосредственно выполнял научные эксперименты, проводил обработку и интерпретацию полученных данных, участвовал в подготовке научных публикаций и представлял устные и стендовые доклады на международных и всероссийских конференциях по тематике диссертационных исследований

Практическая значимость работы. Понимание механизмов переноса частиц в жидкостях и формирования паттернов различной конфигурации на твердых поверхностях, а также роли внешних воздействий на эти процессы позволит не только усовершенствовать существующие методы управления этими процессами, но и разработать новые эффективные подходы. Примерами могут служить такие технологические применения, как (1) создание поверхностей с улучшенными трибологическими свойствами, (2) очистка хрупких и деликатных поверхностей полупроводниковых и оптических материалов от загрязняющих микро- и наночастиц, (3) печать электронных схем высокого пространственного разрешения с использованием металлических и проводящих частиц на твердых и гибких материалах, (4) микрофлюидная сортировка, разделение и выделение микро- и нанообъектов для биологических и медицинских исследований.

Кроме технологических аспектов, новые знания и методы помогут понять механизмы формирования вермикулитов (произвольных структур из частиц горных пород) на древних и наскальных рисунках в пещерах, которые приводят к стиранию частиц пигмента и уничтожению объектов культурного наследия.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методик исследования, качественным и количественным анализом экспериментальных

результатов, анализом погрешностей, высокой воспроизводимостью экспериментальных результатов.

Апробация результатов исследования. Основные результаты научной работы докладывались и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях и семинарах:

1. IMA9-9th Conference of the International Marangoni Association, Interfacial Fluid Dynamics and Processes, August 31-September 5, 2018, Gullin, China.
2. III Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» с элементами школы молодых ученых, с 09 по 16 сентября 2018, Ялта, Республика Крым, Россия.
3. XXXV Сибирский теплофизический семинар, посвященный 75-летию заслуженного деятеля науки РФ Терехова В. И., 27–29. Август. 2019, Новосибирск, Россия.
4. IV Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» с элементами школы молодых ученых, с 10 по 16 сентября, 2019, Ялта, Республика Крым, Россия.
5. VII Всероссийская конференция с участием зарубежных учёных «Задачи со свободными границами: теория, эксперимент и приложения» 1–4 июля, 2020 г., Красноярск, Россия.
6. Ежегодное заседание научного совета по физике конденсированных сред РАН и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», 23–26 ноября 2020 г, Черноголовка, Россия.
7. Международная научно-практическая конференция «Математическое моделирование и биомеханика в современном университете конференция «ММБМ 2021» с применением дистанционных технологий», 26–31 мая г. Ростов-на-Дону, Россия, 2021.
8. 5th International Conference on Droplets, online event, 16-18 August 2021.

9. International Symposium Non-equilibrium processes in continuous media, 16-18 September, Perm, 2021.

Публикации по теме исследования.

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus, и 2 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК.

Соответствие паспорту специальности. Работа соответствует паспорту специальности 1.3.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника» (физико-математические науки), направление исследования: п. 1. Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твёрдом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, из списка использованной литературы, из 139 источников. Объем диссертации – 120 страниц.

Благодарность. Автор выражает благодарность своему руководителю доценту канд. физ.-мат. наук Иванове Наталье Анатольевне, за терпение, руководство и поддержку. Я получил огромную пользу от ваших обширных знаний и за помощь на всех этапах выполнения диссертации. Я не мог представить себе лучшего руководителя и наставника для моей кандидатской диссертации.

Особую благодарность выражаю старшему научному сотруднику доценту канд. физ.-мат. наук Флягину Виктору Михайловичу за активную поддержку при разработке экспериментальной установки и обработке полученных результатов.

Отдельные слова благодарности коллегам НИЛ Фотоники и Микрофлюидики Тюменского госуниверситета и соавторам публикаций за совместную продуктивную работу.

В заключении я хотел бы выразить искреннюю благодарность моему дорогому покойному отцу “который ушел из жизни 08 января 2022” и моей матери за их огромную роль в моей жизни и за их многочисленные жертвы ради меня, моих

братьев и моей сестры. Большое спасибо моим братьям “Redwan и Zaid” и сестре “Rawda” за их поддержку и за то, что они были настоящей семьей, когда это было необходимо.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МИКРО И НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ И СОЗДАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ ПАТТЕРНОВ ЧАСТИЦ

Обзор, приведённый в этой главе, частично опубликован соискателем в материалах статьи [28,38,87,114-116].

1.1 Прикладные аспекты эффектов самоорганизации микро и наночастиц в тонких пленках и каплях жидкости

Процессы переноса, манипуляции микро- и наночастиц, включая твёрдые частицы, полимеры, клетки, мицеллы, белки и микроэмульсии, а также формирования паттернов желаемой структуры и морфологии на поверхностях, имеют решающее значение для химических [1], биомедицинских исследований [2-7], современных оптоэлектронных устройств и сенсоров [8-10], сверхпроводящих материалов, прозрачных и гибких проводников [11-12], изготовлении новых материалов [13-16], созданий покрытий с заданными функциональными свойствами [17-19] (в том числе создании материалов, позволяющих наносить покрытия на широкий спектр поверхности, включая поверхности имплантатов, пористые и непористые скаффолды для тканеинженерного покрытия [19]), а также технологий адресной доставки и тестирования лекарственных средств [20], микрофлюидной сортировки, и выделения редких клеток [4,21,22], создания биосенсоров [7, 23-27], локального повышения концентрации веществ в коллоидных растворах [28], технологий очистки поверхностей [29-31], и сохранения объектов культурного наследия [32-35].

В большинстве случаев процессы переноса и формирования паттернов или агрегация частиц определяется действием капиллярных потоков, которые переносят частицы в области интенсивного испарения в самопроизвольно испаряющихся жидкостях. Ярким примером спонтанной самосборки частиц в испаряющихся каплях является эффект кофейного кольца [36], когда частицы кофе

образуют круговую структуру после высыхания капли. Остатки, оставшиеся после высыхания кофе на столешнице или на дне кружки, обычно самые темные и, следовательно, наиболее концентрированные по периметру, придавая паттерну вид кольца. Следует заметить, что кофейный раствор был равномерно распределен в жидкости перед высыханием, однако перенос этого раствора к краю (кромке капли) является неожиданным [36, 37,38]. Кольцеобразные паттерны также являются общим явлением, рисунок 1.1 [37]. Кольца на подложках образуются при условии, когда раствор встречается с поверхностью подложки под ненулевым углом трёхфазного контакта, припинивания (от англ. «pinning») линий трёхфазного контакта к исходному положению, как это обычно бывает, и испарению [37].

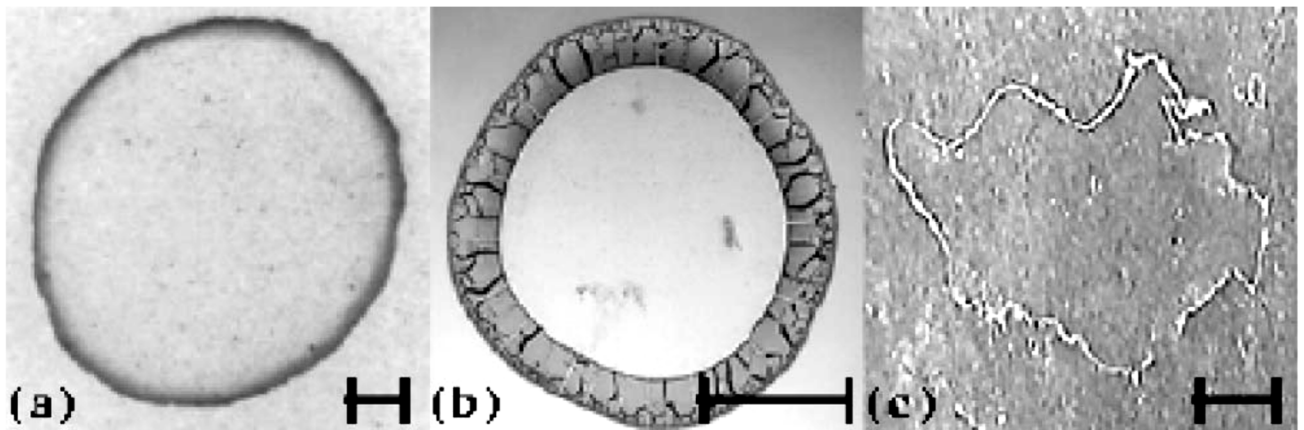


Рисунок 1.1. (а) Кофейное кольцо; (б) высушенные коллоидные микросферы; (с) отложение соли. Масштабная линейка соответствует приблизительно 1 см [37].

Использование биосенсоров необходимо [23-27] для эффективной точечной медицинской диагностики, а также требуется стратегия обнаружения биомаркеров, которая была бы недорогой и простой в использовании, при этом достигая клинически значимого предела обнаружения. В работе [23] авторы создали биосенсор, который использует потоки, возникающие из-за поверхностных напряжений Марангони в испаряющейся капле, для концентрации агрегатов частиц, опосредованных мишенью, в визуально обнаруживаемом паттерне (пятне), рисунок 1.2. Размер паттерна увеличивается с ростом концентрации мишени в пределах динамического диапазона. Паттерны осажденных частиц визуально

различимы, следовательно, легко измеряются с помощью простых оптических методов. Метод подробно описан в [23].

Также в медицине используются нанофильтры на основе самосборки микрочастиц с опорой на столб для эффективного улавливания бактерий [2]. В оптимизированных условиях заполняются массивы столбов микромасштаба частицами полистирола субмикронного размера, чтобы создать фильтр с диаметром пор в наномасштабе в диапазоне 308 нм, рисунок 1.3. Метод более подробно описан в [2].

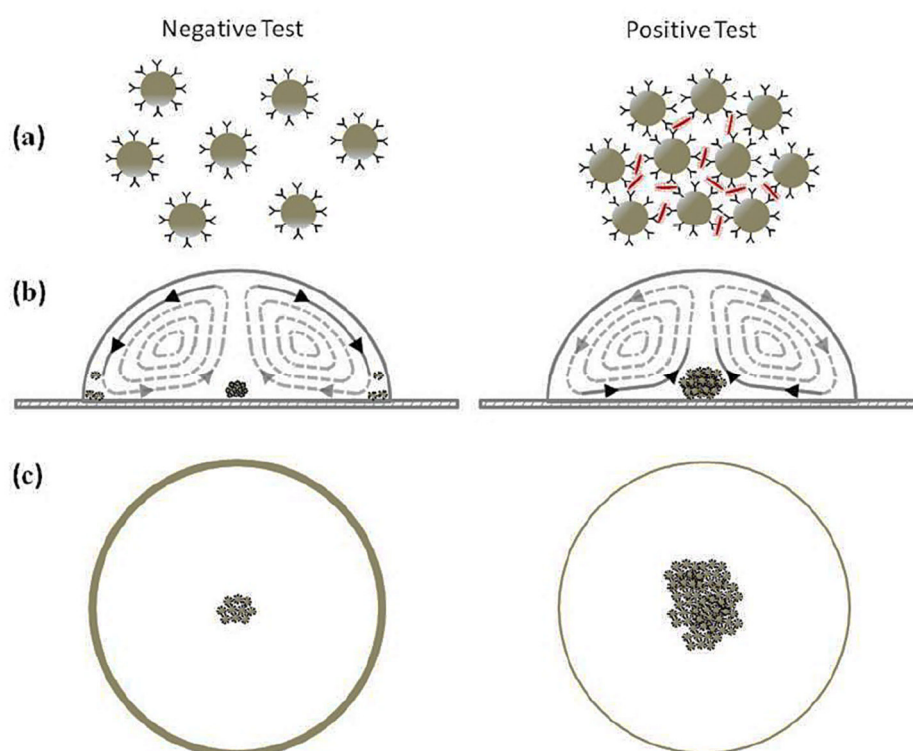


Рисунок 1.2. Схема анализа: (а) Образец смешивается с раствором, содержащим частицы диаметром 1 мкм, которые функционализированы на поверхности антителом α M13. Частицы остаются диспергированными в отсутствие бактериофага M13 (слева) и агрегируют в присутствии бактериофага M13 (справа); (б) Капля 1 мкл прореагировавшего раствора наносится на подложку PDMS. Не агрегированные частицы переносятся к краю капли потоком Марангони, в то время как крупные агрегаты оседают на дно и концентрируются в центре капли; (с) Окончательная картина паттерна при отрицательном тесте показывает практически полное отсутствие агрегатов частиц в центре (слева), тогда как положительный тест показывает скопление агрегатов в центре (справа) [23].

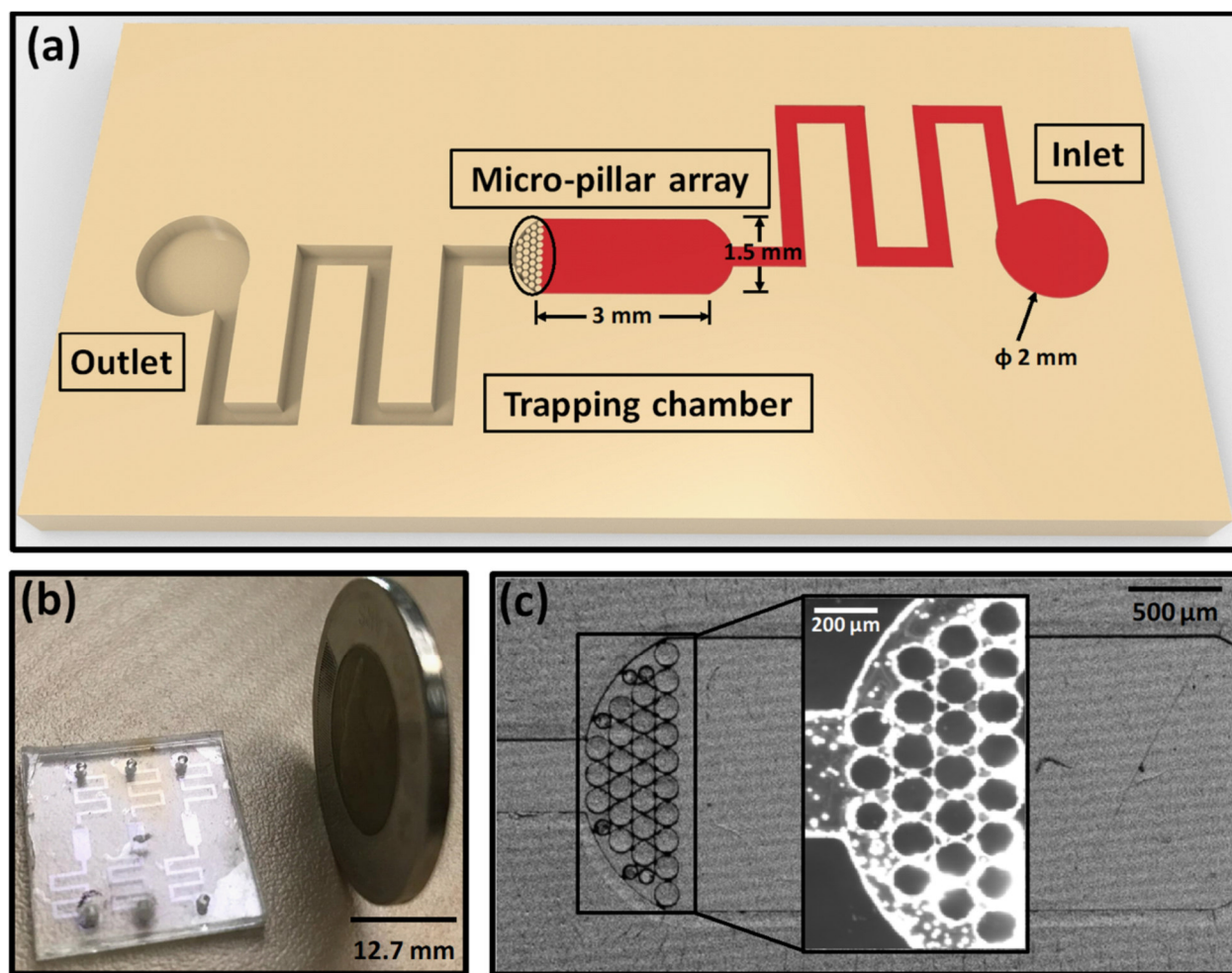


Рисунок 1.3. Устройство для улавливания бактерий. (а) Схематическое изображение устройства для улавливания бактерий, состоящего из микрофлюидных каналов ($400 \text{ мкм} \times 50 \text{ мкм}$), соединяющих входные и выходные отверстия с камерой улавливания ($1,5 \text{ мм} \times 3 \text{ мм} \times 50 \text{ мкм}$). Для улавливания целевых бактерий (*E. coli*) используются массивы микростолбиков. (б) Модуль ловушки ($20 \text{ мм} \times 20 \text{ мм}$), содержащий 3 микрофлюидных устройства. (с) 4-кратное увлечение микроскопического изображения устройства ловушки с межстолбчатым расстоянием 10 мкм и вставкой флуоресцентного изображения заполненной PSP области столба [2].

Данная методика используется в оптоэлектронном устройстве [11], например, сенсорные экраны смартфонов, а также в солнечных панелях. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой альтернативу используемым проводящим материалам таким, как металлы для гибкой электроники, которые создаются из прозрачных проводящих паттернов и массивов, состоящих из связанных «кофейных колец» на гибкой подложке из полиэтилентерефталата, рисунок 1.4. Прямое формирование паттерна достигается путем струйной печати

водной дисперсии, которая самоорганизуется на краю испаряющихся капель [37]. Более подробно метод описан в [11].

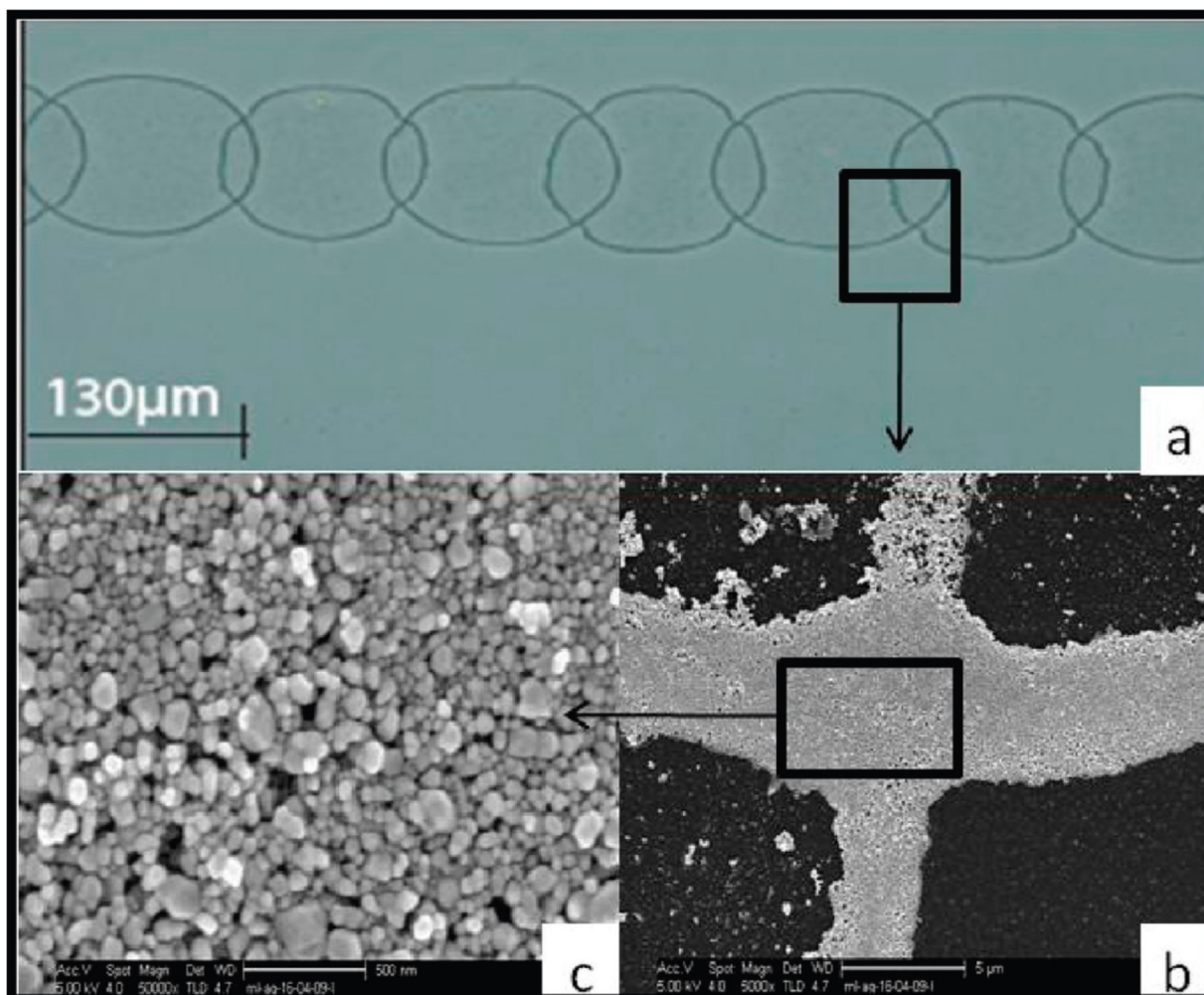


Рисунок 1.4. (a) Изображение цепочки колец с помощью оптического микроскопа. (b, c) SEM-изображения, показывающие более пристальный взгляд на стык между двумя кольцами. Хорошо видно, что новый спай не нарушает плотную упаковку частиц [11].

Новые знания и методы управления процесса переноса и формирования структур нано- и микрочастиц помогут понять механизмы формирования вермикулитов (произвольных структур из частиц горных пород размером в несколько сантиметров) на древних наскальных рисунках в пещерах, которые приводят стиранию частиц пигмента и уничтожению объектов культурного наследия [23-35].

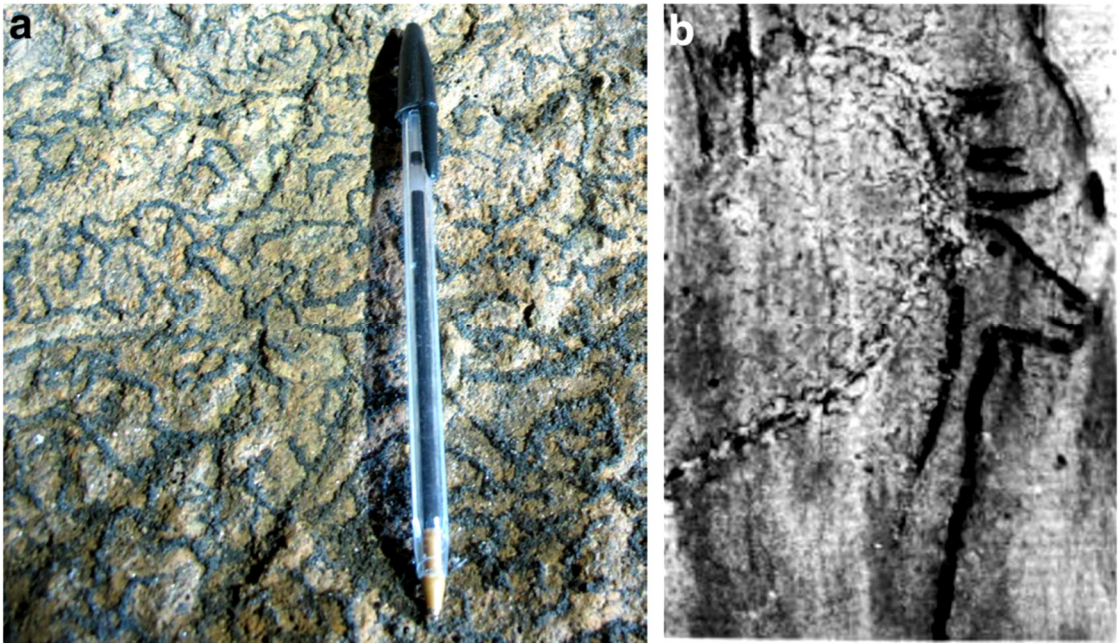


Рисунок 1.5. Примеры вермикуляции в пещерах в Франции. (а) Стена пещеры Майоль ; (b) Деградация настенных росписей в пещере Нио [35].

1.2 Классификация методов управления переносом и формированием паттернов частиц на твёрдой поверхности

Исследован механизм формирования двумерных кристаллов частиц полистирола (диаметр 1,7 мкм) при испарении коллоидного раствора. Автор считает, что упорядочение частиц начинается тогда, когда толщина слоя воды (раствора), содержащего частицы, становится приблизительно равной диаметру частиц, рисунок 1.6. Скорость испарения воды и форма поверхности воздух-вода существенно влияют на тип и качество получаемых массивов [39].

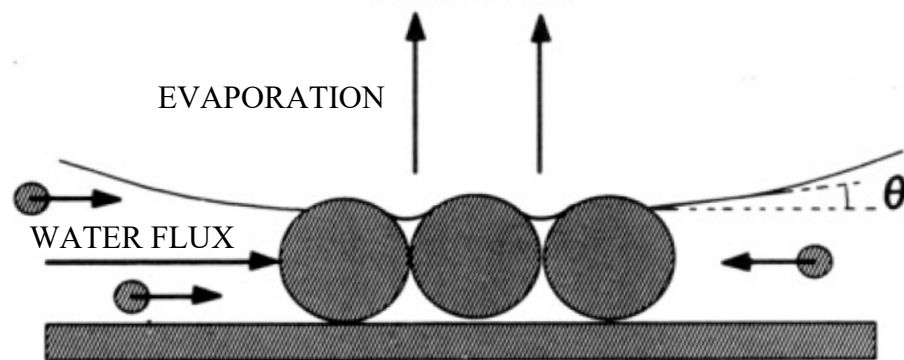


Рисунок 1.6. Диаграмма напряжения индуцированной испарением конвективной самосборки в двумерном коллоидном массиве [39].

Авторы работы [40] усовершенствовали подход [39], контролируя рост массивов частиц на вертикальных твердых поверхностях и форму менисков между соседними частицами, рисунок 1.7. На основе усовершенствованного подхода были получены сантиметровые монослойные паттерны, состоящие из плотно упакованных наночастиц. Процесс формирования паттернов частиц удобно разделить на два основных этапа: (1) конвективный перенос частиц из основной массы раствора в тонкую смачивающую пленку за счет испарения воды с поверхности пленки и (2) взаимодействие между частицами, которое приводит к образованию специфических текстур [40]. Полученные методы [39, 40] стали двумя основными способами индуцированного испарения- горизонтальный и вертикальный способы формирования паттернов [41].

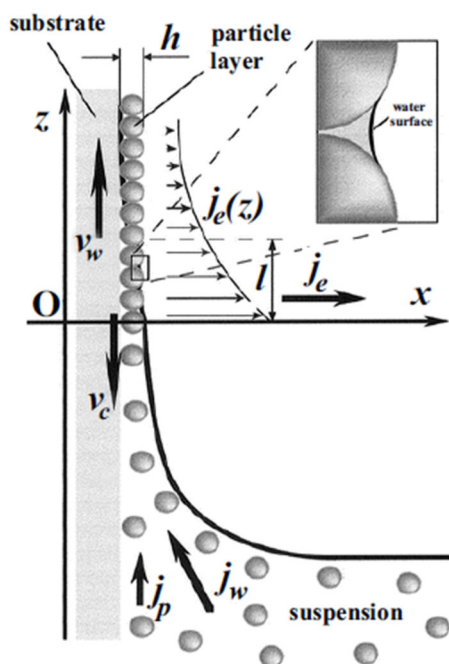


Рисунок 1.7. Схема вертикальной самосборки при изготовлении массива однослойных микросфер. Где: v_w — скорость извлечения подложки, v_c — скорость образования кристаллов, j_w — приток воды, j_p и j_e — приток частиц и поток испарения воды соответственно, h — толщина массива [40].

На сегодняшний день подходы к формированию требуемой морфологии (структуры) частиц в испаряющихся коллоидных растворах можно разделить [42, 43] на пассивные [44-65] и активные [65-86].

1.2.1 Пассивные методы

Пассивные методы реализуются путем подстройки основных статических параметров перед началом процесса. Например, путем создания рельефа на поверхности с помощью травления или литографии [44-47] или использования испарительной литографии для испарения в открытых системах (в частности использования масок) [48-52], задавая начальные условия экскремента (физические и химические свойства жидкости и подложки) [53-65], такие как: размер (объем) капель [60], смачиваемость подложки (начальный контактный угол, материал подложки) [38, 58], расстояние между двумя соседними каплями [52-54], начальная концентрация частиц и наличие поверхностно-активных веществ или соли [61-63].

Испарительное литографическое создание паттернов из коллоидных суспензий частиц при использовании масок было продемонстрировано для водных и неводных растворов [49, 50]. Испарительная маска, состоящая из периодического массива отверстий диаметром d_h и шагом P , помещалась над высыхающей каплей, как показано на рисунке 1.8 (а). Между маской и нижележащей каплей (или пленкой) раствора поддерживалось конечное расстояние, как показано на рисунке 1.8 (b), где h_g определяет начальную высоту зазора между маской и нижележащей пленкой. Максимальный поток испарения J_{max} возникает в открытых областях маски, в то время как минимальный поток испарения J_{min} приближается к нулю в закрытых областях пленки, рисунок 1.8 [48]. В водных системах жидкость течет к испаряющимся областям, чтобы компенсировать потерю жидкости. В то же время увлеченные частицы накапливаются (собираются) под открытыми областями, как показано на рисунке 1.8 (с). В неводных растворах наружный поток жидкости и увлеченные частицы меняют своё направление на противоположное из-за потока Марангони [49] в отличие от водных коллоидных пленок, большинство частиц осаждаются не в центре капли, а на её краю, рисунок 1.9 (a-d).

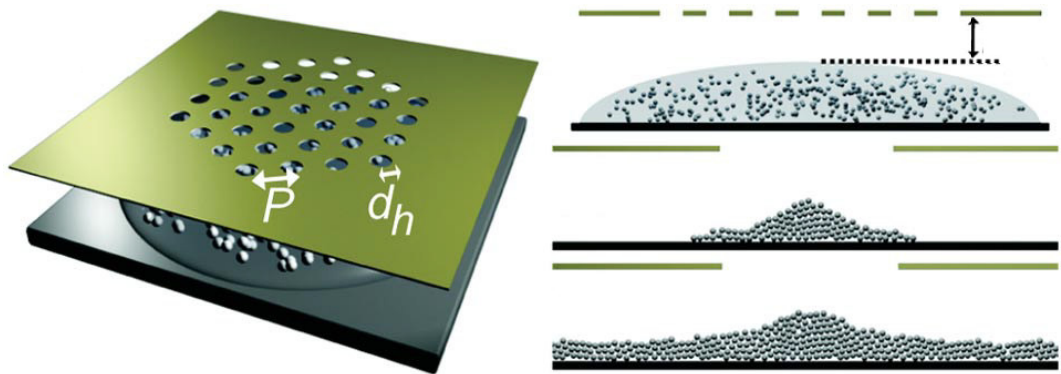


Рисунок 1.8. Схематическое представление процесса испарительной литографии. (a) Вид сверху, иллюстрирующий дизайн маски, включая шаг P и диаметр отверстия d_h . (b) Вид сбоку нанесённой пленки водного раствора. Увеличенные виды (c) и (d) конечный паттерн [49].

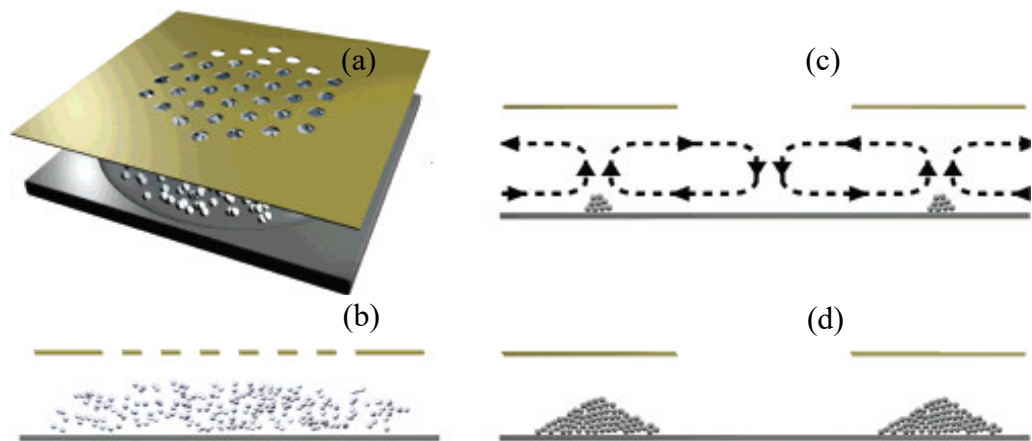


Рисунок 1.9 Схематическое представление процесса испарительной литографии, на которой показаны (a) вид сверху на дизайн маски и (b) боковой вид нанесённой пленки неводного раствора, а также увеличенные (боковые) виды (c) и (d) конечный паттерн частиц [50].

Авторы [60] экспериментально исследовали передел размера (диаметра) капель коллоидного раствора и концентрации частиц для успешного формирования кофейного кольца, и показано, что для взвешенных частиц размером ≈ 100 нм минимальный диаметр структуры кофейного кольца составляет ≈ 10 мкм, рисунок 1.9.

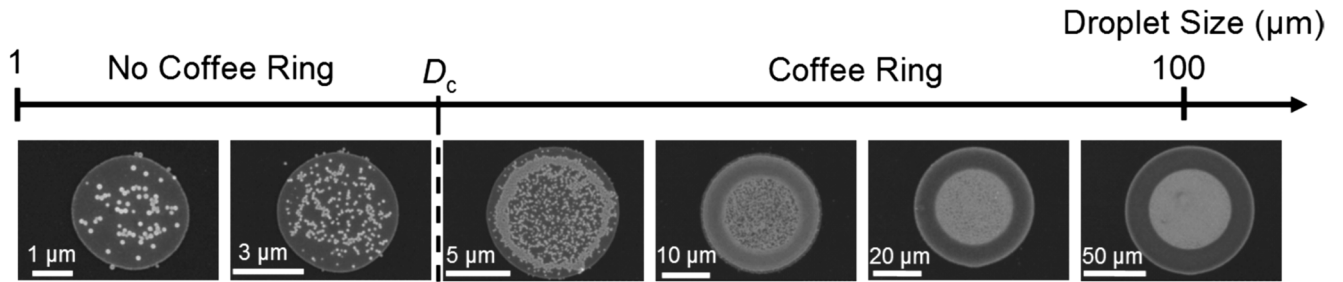


Рисунок 1.9 Различные отложения наночастиц на гидрофильных подложках. Репрезентативные РЭМ-изображения, показывающие картины осаждения при различных диаметрах капель: (слева направо) 3, 5, 10, 25, 50 и 100 мкм. Отчетливо видны два различных режима осаждения. Важно отметить, что контрастность РЭМ-изображений зависит от локальной толщины структуры кофейного кольца. Поэтому область структуры кофейного кольца кажется темнее по мере увеличения количества слоев наночастиц, что очевидно для структур толщиной 25, 50 и 100 мкм [60].

Логично что, увеличение концентрации частиц (при фиксированных остальных параметрах эксперимента) [59] приводит к увеличению толщины кольца и роста паттерна по высоте. А при высокой концентрации частицы начинают занимать центральную зону кольца, рисунок 1.10.

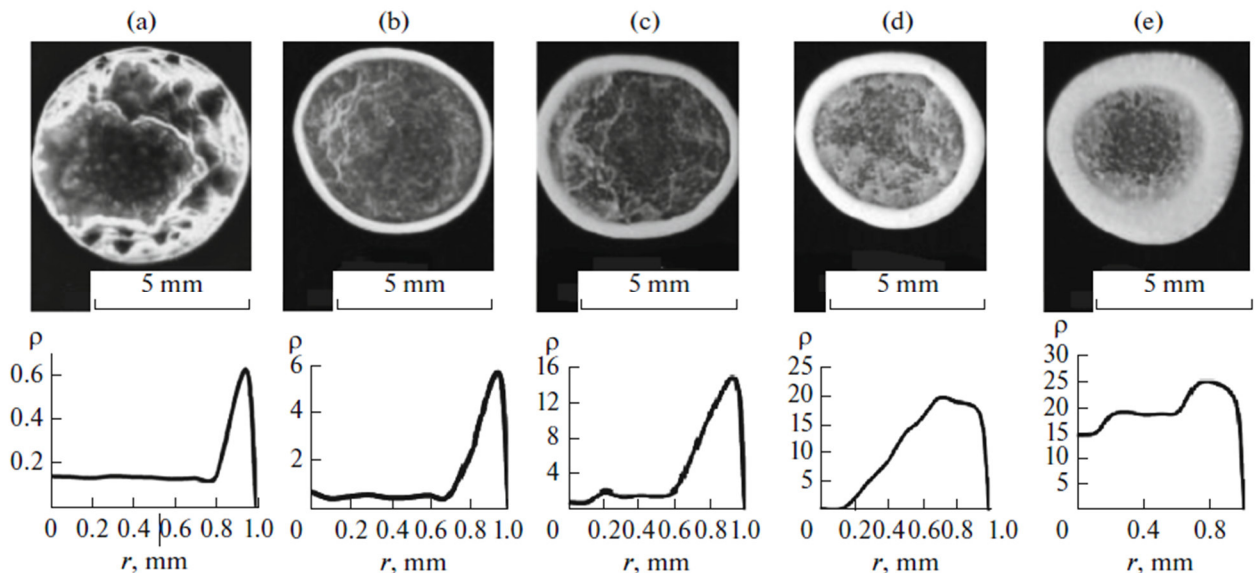


Рисунок 1.10. Оптические фотографии кольцеобразных паттернов, образованных на гидрофильной подложке макрокапель раствора частиц полистирола с концентрацией частиц (а) 0,25, (б) 1, (в) 2,5, (г) 5 и (д) 10 масс % и соответствующие радиальные профили концентрации частиц ρ (число частиц/мкм²) (внизу) [59].

В данных работах [36-38, 58, 60] изучено влияние начального трёхфазного

контакта на процесс формирования кофейных колец на твёрдых подложка, а в работе [38] рассмотрено влияние смачиваемости подложки и влажности воздуха на процесс формирования паттернов (кофейных колец) наночастиц PS и оксида алюминия Al_2O_3 в испаряющихся микрокаплях на стекле, покрытом вольфрамом, углеродом, титаном, золотом и тефлоном. Смачиваемость поверхности оказывает значительное влияние на процесс самоорганизации наночастиц в испаряющихся микрокаплях коллоидных растворов. Установлено, что ширина кольца зависит от объемной доли наночастиц в растворе, а также от типа упаковки частиц. В то же время для рассмотренного диапазона краевых углов смачивания и значений влажности воздуха ширина кольца оставалась неизменной. Первоначальный диаметр капли на гидрофильных подложках равен внешнему диаметру кольца скопления частиц после полного испарения капель, а на гидрофобном тефлоне диаметр кольца скопления меньше, чем начальный диаметр капли.

Новый подход к влиянию самосборки частиц основан на управлении характером течения несущей жидкости при спонтанной испарительной конвекции Марангони в области менисков смачивания [64,65], образующихся в углах между бортиками ячейки, рисунок 1. 11. Известно, что кривизна мениска смачивания между двумя плоскостями и высотой его поднятия зависит от угла между этими плоскостями. Таким образом, создание ячеек с определенной геометрией бортиков (n-угольники и произвольные фигуры), ограничивающих слой суспензии, позволит задавать определенное поле течения жидкости и, как следствие, сформировать заданные распределения частиц (самосборку). Предварительная апробация данного подхода выполнена для суспензии частиц талька (средний размер около 10 мкм) в ячейках, бортики которых были изготовлены в виде звезды, треугольника, квадрата и пятиугольника, как показано на рисунке 1. 11. Площадь каждой ячейки составляла 100 квадратных миллиметров. На изображениях четко видно, что характер результирующих распределений зависит от величины угла между сторонами бортиков ячейки [56].

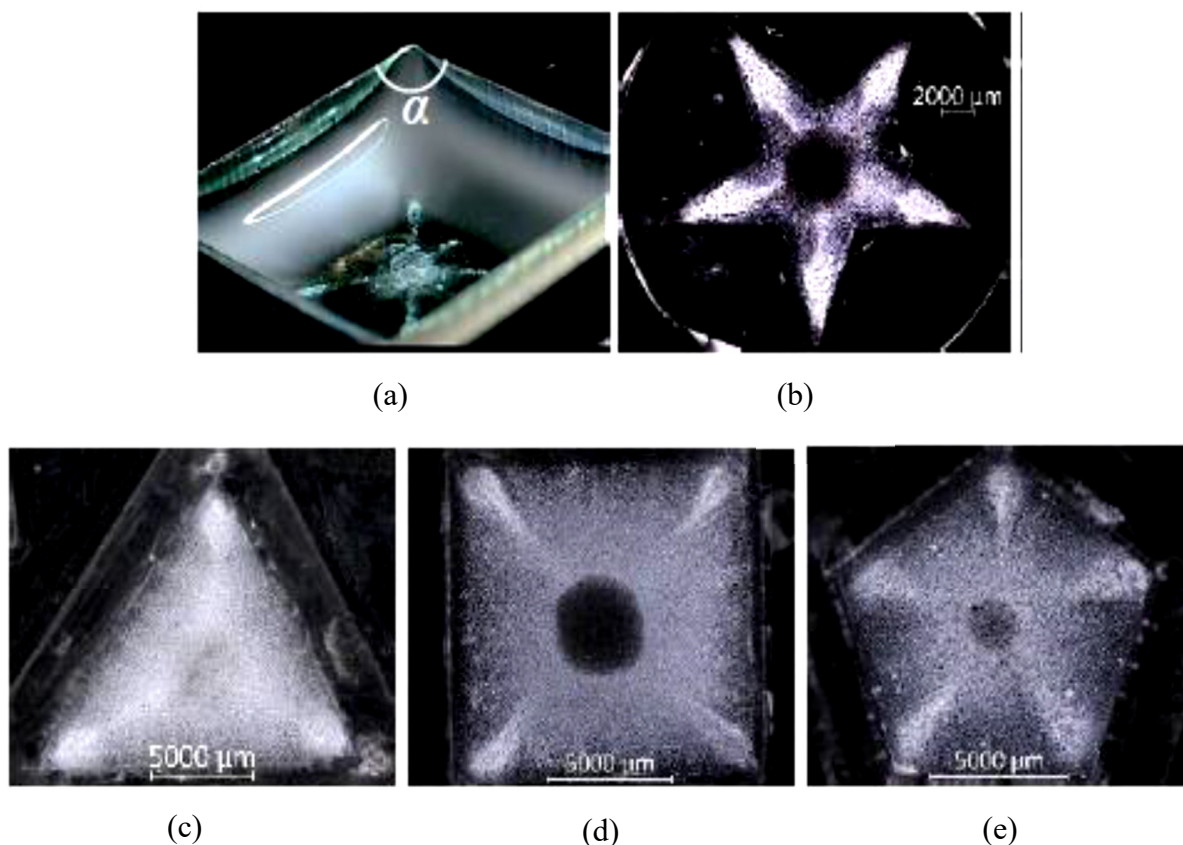


Рисунок 1.11. Иллюстрация мениска смачивания коллоидного раствора, образующегося между сторонами ячейки под углом (а); и влияния геометрии края ячейки на конечное распределение частиц при испарительной конвекции (b-e). Частицы талька в изопропанолe [65].

Уникальность данного подхода [64, 65] заключается в том, что формирование желаемой морфологии самосборки частиц возможно на большой (до нескольких квадратных сантиметров) площади за счет самоструктурирования конвективных потоков (образования диссипативных конвективных ячеек) в тонких слоях коллоидных растворов при спонтанном испарении жидкости-носителя.

Пассивные методы обладают такими недостатками, как (1) невозможность манипулировать частицами, регулируя параметры управления в режиме реального времени, (2) необходимость предварительной подготовки поверхности с использованием сложных экспериментальных методов и (3) технические ограничения применимости масок.

1.2.2 Активные методы

Активные методы основаны на приложении к системе внешних воздействий, например, акустических волн [66-70], инерционного поля (спин-покрытие [71] или движение мениска [72,76]), электрического и магнитного поля [73,74], использования оптического пинцета [75], применения градиентов концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) [29,77,78] или температуры [79-86].

Звуковой эффект создает периодические поля давлений (стоячие акустические волны), которые приводят к соответствующему распределению ансамбля частиц в большом масштабе. Недавно были созданы точные акустические пинцеты [70] для улавливания отдельных частиц. Центрифугирование [71] менее эффективно, поскольку может быть получена только одна конфигурация распределения частиц по поверхности. Применимость методов, основанных на эффектах магнитного поля и диэлектрофореза, ограничена конкретными свойствами (поляризуемость, восприимчивость, проводимость) частиц и / или среды.

В работе [75] рассматривается использование методов оптического (оптический пинцет) захвата и манипуляции частицами с помощью лазера для динамического управления перемещения малых частиц. Оптический пинцет обеспечивает высокоточное манипулирование отдельными частицами, однако для управления группами частиц требуются сложные оптические установки и дорогостоящие оптические приборы для временных и пространственных преобразований светового пучка, что не позволяет реализовать компактные инструменты.

Авторы работы [76] предложили гибридный механизм для формирования полособразных упорядоченных структур коллоидных частиц с помощью вертикальной конвективной сборки частиц. Когда раствор испаряется из мениска, частицы переносятся конвективным потоком к краю мениска и образуют линию частиц, которая удерживает линию трёхфазного контакта мениска, рисунок 1.12 (а (1–3)). По мере формирования полос частиц у края мениска, создавалось освещение мениска, чтобы вызвать разрыв, таким образом, создавая интервал между

полосами, рисунок 1.12 (b (1–3)).

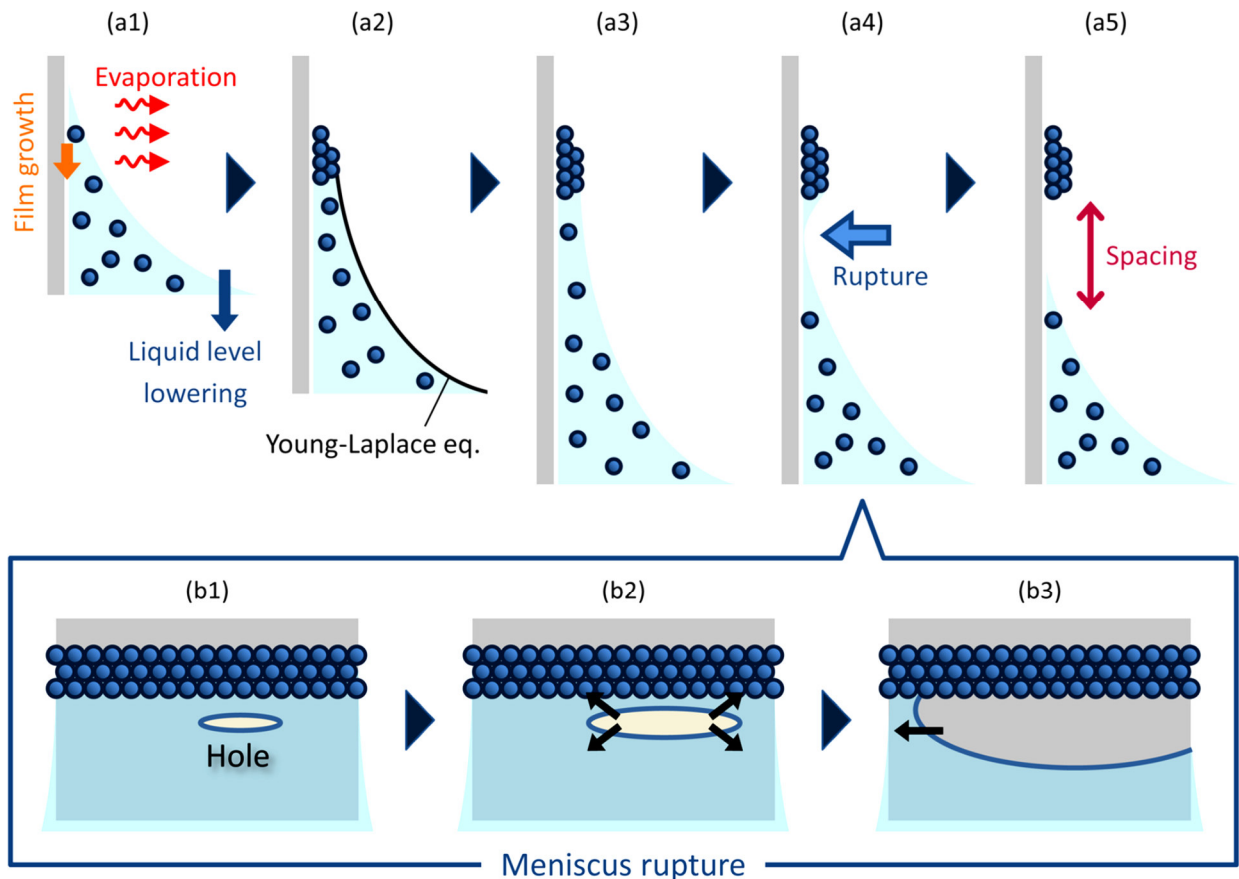


Рисунок 1.12. (a) Предполагаемый механизм образования полос из частиц в процессе вертикальной конвективной самосборки. (b) Разрыв мениска, вызывающий скользящее движение кончика мениска [76].

Наиболее многообещающие методы используют потоки, вызванные поверхностным натяжением (известные как потоки Марангони), генерируемые в жидкостях путем применения градиентов концентрации поверхностно-активных веществ [29,77,78] или температуры [79-86]. Потоки Марангони подавляют спонтанный эффект кофейных колец, позволяя агрегировать частицы в зоне удара и создавать требуемые узоры на подложках. Создание потока паров поверхностно-активных веществ [77] или облучение светом соответствующей длины волны коллоидных растворов, содержащих фоточувствительные поверхностно-активные вещества [29,78], позволяют создавать положительные или отрицательные градиенты поверхностного натяжения, которые, в свою очередь, позволяют контролировать направление переносимых потоков жидкости частицы и, следовательно, дают возможность управлять процессом осаждения частиц. Однако

использование поверхностно-активных веществ в некоторой степени ограничивает применимость метода, поскольку молекулы поверхностно-активного вещества остаются в агрегатах частиц, которые могут изменять функциональные свойства получаемого материала. Более того, применение таких методов требует дополнительных материалов (например, поверхностно-активных веществ) для поддержки процессов манипулирования частицами или нанесения паттерна, рисунок 1.12.

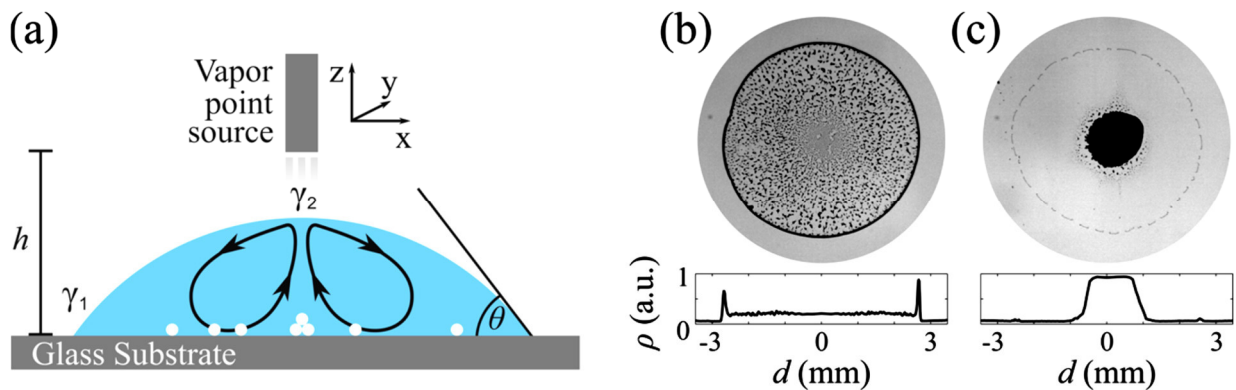


Рисунок 1.12. Влияние точечного источника пара на конечный паттерн испаряющейся сидячей капли. (а) Схематическое изображение экспериментальной конфигурации (без масштаба): сидячая капля, содержащая монодисперсные частицы кремнезема (белые сферы), оставляется испаряться на стеклянной подложке (контактный угол θ) под иглой, содержащей этанол. Игла установлена на трехосевом микрометрическом столике для перемещения относительно центра капли, и во время испарения она находится на контролируемом расстоянии h от подложки. Когда игла расположена близко к верхней поверхности капли, пары этанола вызывают рециркуляционные потоки Марангони (сплошные линии) из-за локального снижения поверхностного натяжения γ ($\gamma_1 > \gamma_2$). Стрелки на линиях показывают направление потоков. Конечные паттерны после испарения (b) в отсутствие и (c) в присутствии этанола в игле ($h = 2$ мм). Гистограммы внизу показывают соответствующий профиль плотности ρ осадка вдоль одного диаметра капли, рассчитанный по изображению, инвертированному в серую шкалу; для улучшения соотношения сигнал/шум эти профили усреднены по угловой координате [77].

Интенсивное испарение на краю капли вызывает в объемном растворе радиально направленный наружу компенсационный поток, в результате чего на периферии капли образуется кольцеобразный осадок. Если подложку с сидячей

коллоидной каплей нагреть, то кольцеобразный паттерн модифицируется в рисунок, напоминающий глаз, состоящий из большого центрального пятна и тонкого кольца [83]. В этом случае тепловой поток Марангони (термокапиллярный поток), возникающий из-за градиента температуры между краем капли и вершиной, переносит частицы в центральную область, рисунок 1.13. Направленный внутрь радиально термокапиллярный поток доминирует над направленным наружу компенсационным потоком, препятствующим образованию кольца, пока капля не станет достаточно тонкой, чтобы замедлить термокапиллярный поток и позволить осадить тонкое кольцо, рисунок 1.13

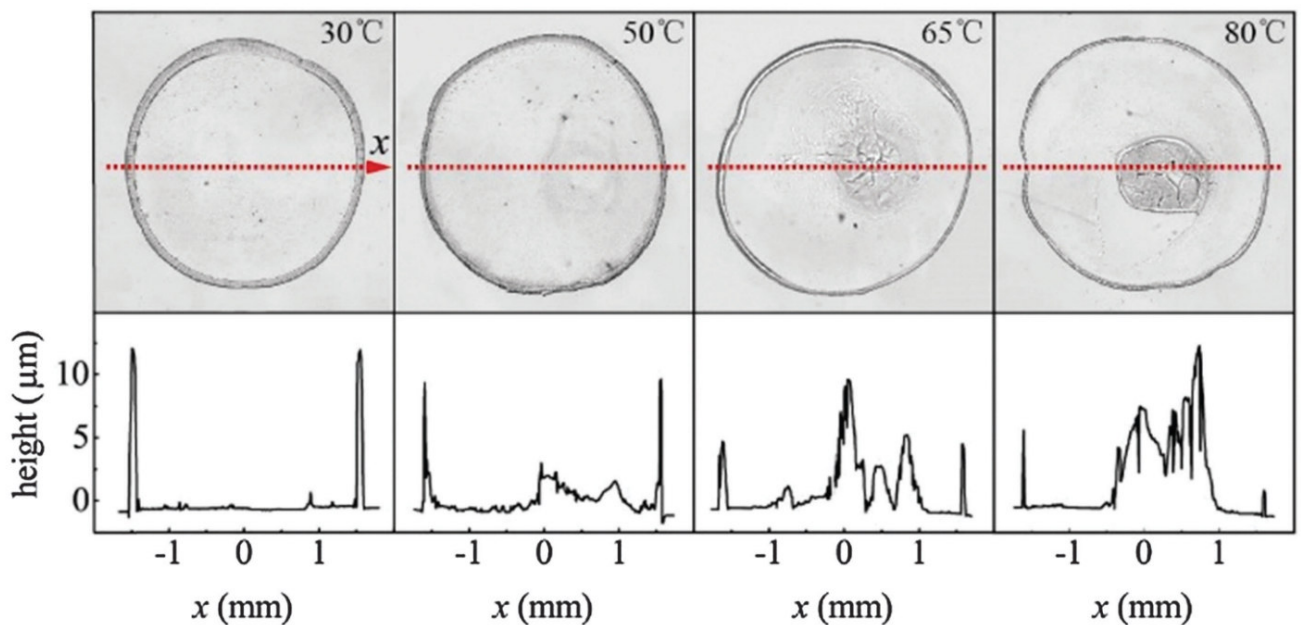


Рисунок 1.13. Конечный паттерн после испарения суспензии, как функция температуры подложки T . (а) В первом и втором ряде показаны виды сверху и соответствующие сечения, измеренные с помощью интерферометрии вдоль красных линий. Температура стеклянной подложки составляет 30, 50, 65 и 80 $^{\circ}\text{C}$. Капли, начальный объем 2,5 мл, изготовлены из воды, содержащей 2,5 г L1 100 нм PS сфер. При увеличении температуры подложки T постепенно появляется центральное пятно, и кольцо, соответственно, утончается [83].

Тепловой механизм Марангони кажется более перспективным, благодаря локальному и минимальному воздействию на коллоидную систему лазерными лучами [79-81,84–86] или миниатюрными нагревателями [82]. Механизм позволяет улавливать частицы, находящиеся на больших расстояниях, до нескольких

миллиметров от источника тепла. В процессе нагрева локальное повышение температуры не превышает 20–25 °С, что, например, сопоставимо с тепловым выделением, вызванным приложением акустических полей [70].

Внешние источники воздушного потока [89] и композитные подложки с переменными тепловыми свойствами [90,91] также могут быть полезны для испарительной литографии. Если температура плавления частиц выше комнатной температуры, образующиеся осадки будут хрупкими [92-94]. Кроме того, этот этап ускоряет процесс сушки и образования твердого покрытия. Влияние лазерного нагрева вершины капли на структуру осаждения коллоидных частиц сравнивалось с нагревом всего субстрата, как описано в работе [88]. Аналогичный эксперимент был проведен с каплей физиологического раствора на гидрофобные и гидрофильные субстраты [95]. Процесс нагрева капли излучением ксеноновой лампы приводит к более выраженному кольцевому осаждению наночастиц золота по сравнению с нагревом подложки, когда часть наночастиц осаждается во внутренней области [96,83].

Кофейные кольца, образующиеся при высыхании капель на поверхности, в эксперименте рассматриваются в качестве подложки при данном градиенте температуры [97]. Возможно изменение направления и характера потока из-за равномерного или неоднородного нагрева капли [98]. Эксперимент проводился с каплей, заключенной между двумя пластинами стекла (Ячейка Хеле – Шоу). Локальная концентрация частиц измерялась в разные моменты времени. Течение Марангони моделировалось с помощью стационарного уравнения Навье – Стокса.

Модель учитывает термодиффузию и тепловую конвекцию. Граничные температурные условия задавались линейными приближениями. Эксперимент [99] показал влияние наночастиц золота на скорость испарения капли на нагретой подложке. При различных температурах подложки может образовываться кольцевой однородный [100] паттерн или паттерн в форме глаза [83]. Это связано с конкуренцией капиллярных и термокапиллярных потоков. Затем можно использовать такое соревнование для регулирования толщины микроигл, которые образуются при высыхании полимерной пленки в нагретой ячейке у ее стенки

[101]. В работе [102] рассмотрено влияние температуры подложки и начальной концентрации наночастиц на конечный паттерн. Геометрические характеристики высыхающих капель углеводородов и образующихся отложений на нагретой алюминиевой подложке были проанализированы в работе [103].

В ряде работ рассматривались чистые жидкости. Теория течений Марангони в неоднородно нагретых пленках подробно изложена в обзоре [104]. Термокапиллярный разрыв пленки в кювете со встроенным нагревателем экспериментально исследован в работах [105-107]. Кинетика испарения при локальном нагреве капли исследовалась в обзоре [108]. Локализованный нагрев подложки лазером производился в области центра или периферии капли. Это привело к появлению потоков Марангони. Различные тепловые картины, связанные с гидротермальными волнами, ранее наблюдались в литературе [108]. Более того, результаты моделирования показали, что на испарение совместно влияют локальный нагрев капли и смачиваемость субстрата [109]. Эксперимент с испарением капли на нагретой гидрофобной подложке подробно описана в работе [110].

Также получено аналитическое решение стационарной задачи расчета течения Марангони. Воздействие капли на нагретую поверхность экспериментально исследовалось [111]. Изучение испарения капель бинарной смеси этанол – вода на нагретой подложке проведено в абзаце [112]. Влияние топографической структуры подложки и ее температуры на режим смачивания твердой поверхности каплей масла при испарении рассмотрено в работе [113].

Однако некоторые ограничения, которые ослабляют применимость и ограничивают гибкость теплового эффекта Марангони для управления частицами, все еще существуют. Силы поверхностного натяжения, вызванные температурным градиентом, работают только в одном направлении, не позволяя осуществлять динамическое и обратимое управление процессами осаждения и манипулирования частицами подобно, например, фотохимическому эффекту Марангони [16,33]. При использовании лазерных лучей в качестве нагревателей не всегда можно обеспечить поглощение лазерного излучения подложкой из-за покрытия частицами

поглощающей области в процессе осаждения. Следовательно, указанные ограничения этого метода необходимо преодолеть, чтобы получить отличный инструмент для манипулирования частицами.

Для управления переносом больших ансамблей частиц и динамического преобразования агрегатов частиц настоятельно требуются точные и гибкие методы. Решение данной задачи предполагает развитие современных фундаментальных представлений о механизмах формирования упорядоченных твердотельных структур из жидкой фазы – коллоидного раствора с учетом влияния процессов тепло- и массопереноса как на микро, так и макроуровнях (диффузия и конвекция) в открытых (диссипативных) системах с изменяющимся объемом и при активном внешнем воздействии на систему.

В данной работе впервые предполагается применение термокапиллярного эффекта Марангони, управляемого как источниками, так и стоками тепла для создания заданной морфологии частиц на твердых подложках из коллоидных растворов. Как показал анализ научной литературы, несмотря на рост интереса к исследованиям теплового воздействия на процессы перераспределения частиц в растворах, предлагаемые в проекте эффекты в коллоидных системах, данные методы не были исследованы. Уникальность и новизна исследования в том, что предлагается эффективная методика динамического управления процессом самосборки частиц, позволяющая контролировать процесс в режиме реального времени путем подстройки направления и величины термокапиллярной силы, а также возможность создавать паттерны любой конфигурации с высоким пространственным разрешением. Кроме того, манипуляция частицами в режиме теплостока представляется наиболее перспективной для биологических применений, поскольку не вызывает термического разрушения живых микроорганизмов. Активный подход значительно расширяет возможности приложения эффекта Марангони для управления переносом и позиционированием частиц. Это позволяет управлять ансамблями частиц в обратимом режиме, то есть собирать частицы в желаемой области или убирать их из этой области, а также создавать круговые или кольцевые паттерны.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Экспериментальная установка

В данной работе предлагается развитие нового активного подхода для решения задач управления самосборки частиц. Новый подход управления самосборки частиц основан на управлении знаком градиента поверхностного натяжения, путем применения распределённых источников и стоков тепла, что позволяет в динамическом режиме (обратимо) собирать частицы в желаемой области или удалять их, а также создавать на подложках распределения частиц требуемой морфологии.

Для проведения экспериментов была изготовлена ячейка дном которой служило сварочное стекло с вмонтированными в него заподлицо медным стержнем (радиус $R_h = 0.8 \pm 0.1$ мм). Отверстие в стекле для стержня сверлили с помощью гидроабразивного режущего станка для получения ровного, без сколов среза. На подложку приклеивали ограничительное кольцо, изготовленное полимера, радиусом $R_{in} = 20$ мм и $H_w = 3$ мм, так, что торец медного стержня находился в центре полученной ячейки, рисунок 2.1. С другого конца медный стержень путем пайки соединяли с медными шайбой и пластинкой и приклеивали последнюю на термопасту к поверхности элемента Пельтье (NEC1-00703 $10 \times 10 \times 4.9$ мм³, TEC-30-32-127; 33.4 W; $30 \times 30 \times 3.2$ мм³), который, в свою очередь, термически приклеивали к алюминиевому радиатору для пассивного теплоотвода, рисунок 2.1. Напряжение питания на элемент Пельтье подавали с регулируемого источника постоянного тока (QJ3005C, 0-30V/ 0-5A).

Запись процесса переноса и формирования паттернов осуществляли с помощью оптического микроскопа Axio Zoom.V16 (объектив ZEISS APOZ 1.5x/0.37 FWD 30mm), оснащённого камерой ZEISS AxioCam 506 color, работающей в режиме FullHD (1920 × 1200 пикселей) со скоростью 30 кадров в секунду. Пространственное разрешение изображений, полученное с указанной оптикой, составило около 17 мкм/пиксель.

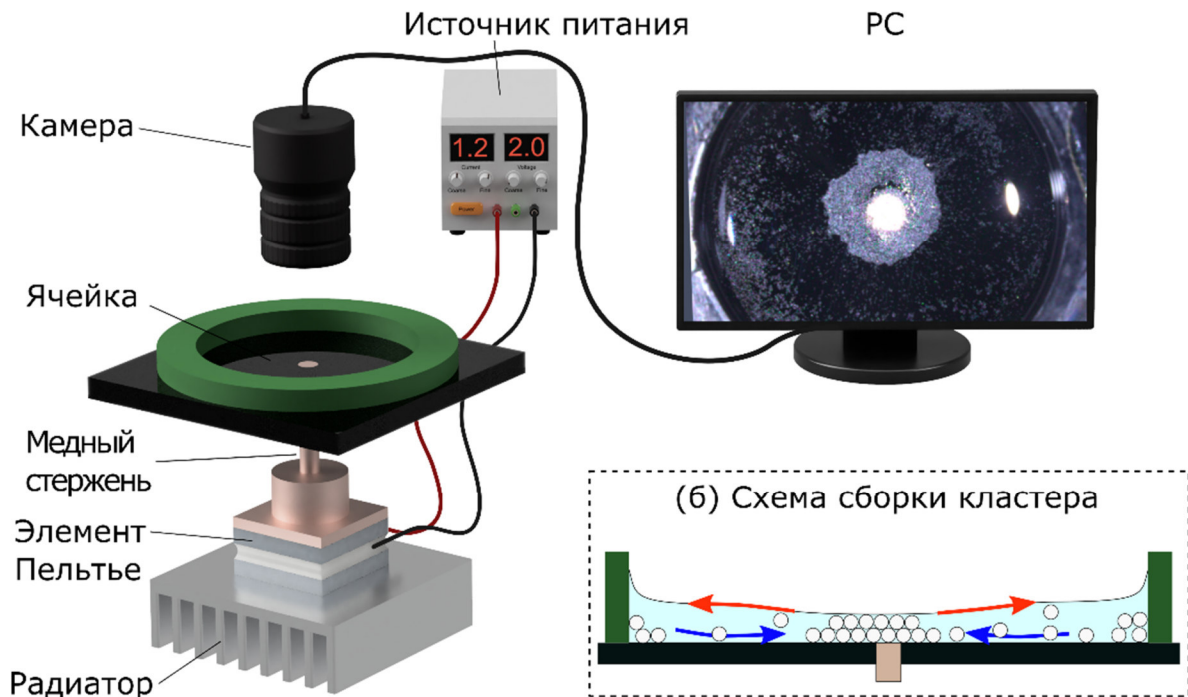


Рисунок 2.1. (а) Экспериментальная установка, (б) схема переноса частиц и формирования паттерна.

2.2 Материалы и методика эксперимента

I. В качестве исследуемой системы использовали суспензию монодисперсных, сферических частиц полистирола в изопропанол. Свойства материалов и параметры частиц приведены в таблице 2.1 и таблице 2.2, соответственно. Для исследования влияния толщины, h , слоя несущей жидкости эксперименты выполняли при нескольких значениях h в диапазоне от 215 до 392 мкм от 150 до 700 мкм в режиме охлаждения и нагрева, соответственно. В экспериментах по динамическому манипулированию частицами в режиме «охлаждение-нагрев» толщина слоя составляла 200 мкм. Толщину слоя жидкости задавали путем добавления требуемого объема жидкости в ячейку с помощью варипипетки. Толщину получаемого слоя измеряли в центральной части, радиус которой около 5 мм, ячейки где поверхности слоя плоская и влияние менисков мало. Измерение проводили методом перемещения иглы, закрепленной на

шпинделе цифрового микрометра (Sylvac Micrometer Screws - 852.2001, разрешение 0.001 мм и точность 2 мкм, Швейцария) до момента контакта с поверхностью жидкости, детектируемого визуально.

Электрическую мощность, W , элемента Пельтье в режиме нагрева и охлаждения варьировали в диапазоне от 1.7 до 9.5 Вт и от 1.7 до 8.5 Вт, соответственно, путем изменения напряжения, подаваемого на элемент при фиксированных других параметрах эксперимента.

Таблица 2.1. Свойства жидкостей.

Жидкость	Изопропанол IPA	Полиметилсилоксан ПМС-10
Плотность ρ , кг/м ³	785	935
Кинематическая вязкость ν , сст	2.8	9.2 - 10.8
Поверхностное натяжение γ , мН/м	21.74	20.1
Производитель	Сигма-Алдрич, Россия	Пента Юниор, Россия

Таблица 2.2. Параметры частиц.

Частицы	Полистирол PS	Полиэтилен PE
Плотность ρ , кг/м ³	1060	925
Диаметр d , мкм	50 ± 2	20 - 150
Изготовитель	ООО «НЦ Линнхром», Россия	-

Влияние доли частиц в слое несущей жидкости на характер процесса переноса и формирования паттерна изучали путем изменения числа частиц, добавленных в слой. Количество частиц оценивали по формуле $N = \pi d^3 \rho_p / 6 m_p$, а необходимую массу, m_p , частиц взвешивали с помощью точных весов (OHAUS Adventurer AX124, разрешение ± 0.0001 г). Число частиц в экспериментах варьировалось в диапазоне $N = 43 \cdot 10^3$, $1.3 N$, $2 N$, $3 N$ и $5 N$ штук. Поскольку

плотность частиц выше плотности изопропанола ($\rho_p/\rho_l = 1.35$), частицы оседают на подложку и испытывают действие силы адгезии. Эксперименты выполняли по следующей схеме: требуемое количество частиц помещали в ячейку, добавляли требуемый объем спирта и перемешивали частицы наконечником пипетки для получения более-менее равномерного распределения частиц на подложке. Затем проводили эксперимент с нагревом или с охлаждением, по завершении которого систему оставляли до полного высыхания спирта. Затем в ячейку добавляли другой объем спирта для задания новой толщины слоя и повторяли процедуру. Влияние доли частиц в слое несущей жидкости на характер процесса переноса и формирования паттерна изучали путем изменения числа частиц

II. Исследуемые системы: суспензии полидисперсных несферических частиц полиэтилена (см. таблице 2.2) в изопропаноле и низколетучем полиметилсилоксане (ПМС-10), (см. таблице 2.1). Эксперименты проводили в слоях толщиной от 320 до 690 мкм, при неизменной доле частиц ($m_p = 3$ мг) и мощности элемента $W = 9.5$ Вт в режиме источника и стока тепла. Методика эксперимента зависела от используемой жидкости. В случае с изопропанолом ($\rho_p/\rho_l = 1.3$) эксперименты выполняли по схеме, описанной в п. I. В случае с ПМС-10 частицы помещали в ячейку, затем наносили слой масла минимальной толщины 320 мкм, перемешивали частицы наконечником пипетки и после достижения равновесного состояния, включали нагреватель. После проведения опыта нагреватель отключали и оставляли систему до достижения полного теплового равновесия с окружающей средой. Эксперименты при установленной толщине слоя проводились несколько раз в режиме нагрева и в режиме охлаждения. Затем в ячейку добавляли ПМС-10 для увеличения толщины слоя и повторяли опыты. Отметим, что поскольку для данной комбинации частицы-жидкость $\rho_p/\rho_l \approx 1$, то частицы не оседают полностью на дно, а остаются взвешенными в придонной частиц слоя. Это, в свою очередь, исключает силу адгезии с подложкой оказывая влияние на характер переноса.

III. Эксперименты по созданию кольцевых паттернов проводили по следующей методике. Вначале элемент Пельтье подключали к источнику питания в противоположной полярности – в режиме охлаждения, в результате чего температура стержня понижалась на определенный промежуток времени, t ; затем полярность подаваемого напряжения меняли, и стержень работал как нагреватель. После образования кольцеобразного паттерна систему оставляли нетронутой до полного испарения изопропанола. Эксперименты проводили для промежутков времени охлаждения от 5 до 50 с, при значениях электрической мощности элемента Пельтье в режиме охлаждения от 1.2 до 32 Вт. Эксперименты повторяли 5 раз для каждого значения мощности и времени охлаждения.

Морфологию расположения (распределения) частиц по ширине кольцевого паттерна исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа (TESCAN Mira 3 LMU, Czech Republic) с детектором SE на 3 кВ.

Измерение тепловых полей на свободной поверхности жидкости выполняли с помощью ИК камеры (FLIR 655sc, 7.5–14 мкм).

Измерение профиля паттерна, было выполнено с помощью системы контурного анализа (модель OCA 15, DataPhysics Instruments), используемого для исследования эволюции формы и краевых углов в процессе растекания микрокапель жидкости.

2.3 Методика оценки площади паттерна

Измерение требуемой области выполняли путем суммирования пикселей, соответствующих площади, занятой частицами или площади, освобожденной от частиц. Граница положения частиц определялась путем контроля градиента интенсивности пикселей в последовательности изображений. В случае площади, занятой частицами образования, ее внешняя граница определялась как переход от высокого к низкому уровню интенсивности, а для площади, освобожденной от частиц от низкой к высокой интенсивности, соответственно. Обработка изображений проводилась в программе, написанной в среде разработки Lazarus,

которая позволяет определить площадь, занятую частицами или освобождённую от частиц. Программа содержит ряд инструментов для исключения случайных и систематических ошибок при вычислении площади. Мы демонстрируем метод на примере расчета площади, очищенной от частиц, рисунок 2.2. Схематично метод показан на рисунке 2.2(a). Точка отсчета (крестик) устанавливается на изображении в центре нагревателя, который показан круговым пятном в центре. Поскольку нагреватель на изображениях выделяется на фоне подложки, то во избежание его учета в расчетах он блокируется безусловной зоной суммирования, ограниченной кругом, рисунок 2.2(a). Такая зона позволяет также исключить некоторые остаточные частицы, прилипшие к неровностям подложки и оставшиеся вблизи нагревателя. Тем не менее, эта зона будет учтена в конечной площади, чтобы исключить недооценку конечной площади, связанную со случайным поведением частиц. Затем автоматически рассчитываются координаты точек фронта площади, освобождённой от частиц. Для этого программа перебирает пиксели, лежащие вдоль одной из радиальных линий, идущих от центральной точки, и ищет переход между темным и светлым пикселем, ближайшим к центральной точке. Эти переходы соответствуют границам частиц, расположенных ближе всего к нагревателю (линии 1 и 2 на рисунке 2.2 (a)). Программа обрабатывает 1440 линий, направленных во все стороны с шагом 0.25° - такой малый угол позволяет детально измерить границу любой площади, занятой или освобождённой от частиц на картинке с разрешением 1920×1200 пикселей. Если частицы собраны в отдельные группы, между ними имеются открытые промежутки (каналы), то вычисленные координаты будут лежать далеко за фронтом очистки (линии 3, 4 и 5 на рисунке 2.2 (a)), что приведет к завышению вычисленной площади. В этом случае программа позволяет ограничить вычисленную площадь: пользователь вручную проводит светлую линию с помощью инструмента карандаш по аналогии с графическим редактором Microsoft Paint и тем самым задает положение фронта очистки, предотвращая добавление некорректных значений в массив граничных координат. После формирования массива граничных координат программа рисует замкнутую поли линию по координатам полученных точек (рисунок 2.2(б), красная линия), а

затем вычисляет площадь полученного многоугольника (рисунок 2.2(в), зеленая область).

Для режима «нагрев» строили зависимости конечной площади паттерна от толщины слоя, и временные зависимости нормированной площади паттерна $\bar{S}(t) = S(t)/S_\infty$, где $S(t)$ - текущая площадь, S_∞ - конечная площадь. В режиме «охлаждение» нормировку выполняли на площадь ячейки S_0 как максимально возможную при очистке поверхности.

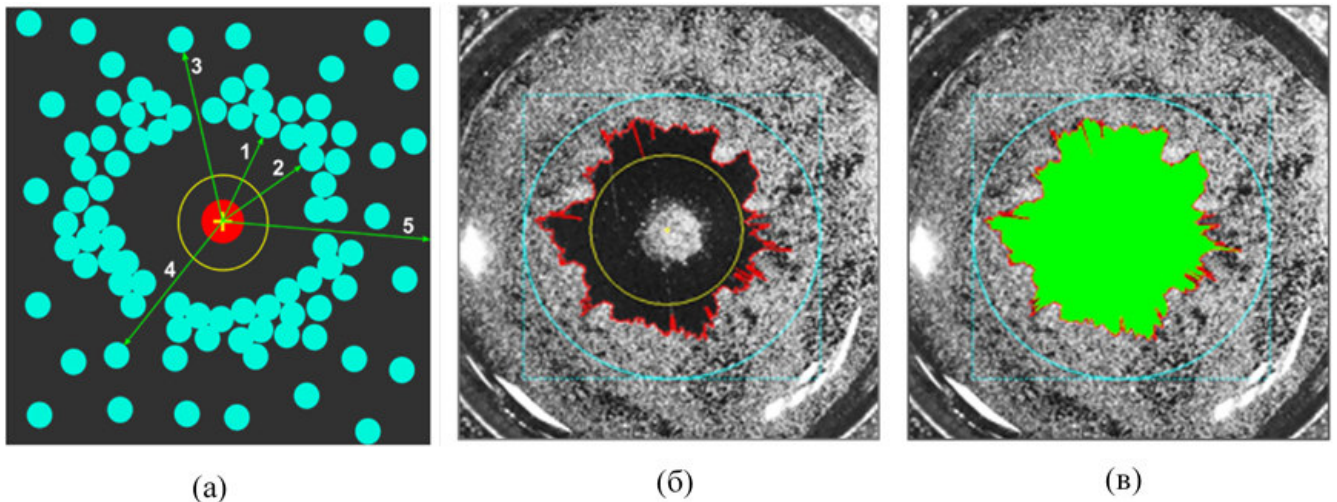


Рисунок 2.2. (а) Схема метода определения границ интересующей области. Цифрами 1–5 обозначены стрелки между опорной точкой (крестик) и ближайшей частицей, красное пятно в центре показывает нагреватель, окружность ограничивает зону неявного суммирования. (б) Закрытие промежутков между частицами сегментами формирование контура площади. (в) Вычисление желаемой площади.

Аналогичным образом измеряли результирующую площадь кольцевого паттерна $S_r = S_{out} - S_{in}$, где S_{in} - площадь, ограниченная внутренним контуром кольцевого осадка, S_{out} - площадь, ограниченная внешним контуром кольцевого осадка.

2.4 Анализ погрешности определения площади паттернов

Суммарная погрешность определения площади сборки кластера/зоны очистки складывается из погрешностей при обработке кадров (подсчет пикселей, входящих в рассчитываемую площадь), статистической погрешности (связанной с

проведением нескольких экспериментов для фиксированных значений набора параметров, с последующим усреднением).

Погрешности расчета площади при обработке кадров можно разделить на несколько видов.

(I) Неточность определения границы зоны очистки. Так как размер частицы составляет 50 мкм, а масштаб снимка примерно 17 мкм/рпх, то размер частицы должен составлять 3 рпх. Однако отдельные частицы на снимках формируют пятно размером до 5 пикселей, т. е. диаметр частицы примерно равен 4 ± 1 рпх, радиус соответственно 2 ± 0.5 рпх, значит погрешность определения местоположения границы можно оценивать величиной ± 0.5 рпх. Для оценки погрешности определения площади было определено значение периметра зоны очистки для 9 различных случаев: по три случая для раннего (20 сек с момента нагрева), промежуточного (30 сек) и позднего (45 сек) состояний формирования зоны очистки. В дальнейшем этот набор был использован для анализа других составляющих погрешностей. Периметр L рассчитывали, как количество пикселей на границе зоны очистки, поэтому с учетом погрешности определения местоположения границы погрешность определения площади будет равна $\pm L/2$ (половине площади пикселей, расположенных по периметру зоны очистки, на рисунке – линия красного цвета вокруг зеленого пятна, рисунок 2.3). Проведенные оценки для всех рассмотренных вариантов показали максимальное значение относительной погрешности определения площади на уровне $\pm 1.4\%$.

(II) Занижение площади зоны очистки из-за наличия неподвижных частиц и формирование слепой зоны за ними. Из-за особенностей механизма определения периметра зоны очистки часть площади, находящейся между неподвижной частицей и границей зоны, будет исключена из общей суммы при расчете. Бывает и такое, что часть площади может образовываться за отдельно сидящими частицами и небольшими кластерами (синие области на рисунке), либо за сильными искривлениями границы зоны очистки (оранжевые области на рисунке 2.3). Для того же набора из 9 кадров были измерены общие площади, неучтенные

площади за неподвижными частицами, и рассчитаны относительные погрешности. Максимальная относительная погрешность составила $\pm 2.1\%$.

(III) Завышение площади сборки кластера за счет частиц, движущихся к центру. Эта ошибка возникает в случае, если частица находится у границы кластера, но при этом продолжает двигаться, находясь в потоке, проходящем над неподвижными частицами. На текущем кадре площадь частицы добавляется в общую площадь кластера, но на следующих кадрах она может продвинуться дальше над кластером и сесть уже на неподвижные частицы сверху либо уйти из кластера с возвратным потоком, в итоге, не увеличив результирующую площадь сборки. Слабо проявляется в середине процесса из-за малой скорости течений, но может играть заметную роль на ранних этапах из-за малой высоты формирующейся сборки, и на поздних этапах из-за высокой интенсивности конвективных потоков. Максимальное значение этой погрешности можно оценить, умножив периметр сборки на половину диаметра частицы, так как добавочная площадь может равновероятно меняться от полной площади частицы до 0, в зависимости от положения частицы относительно границы кластера. Кроме того, в реальности даже при плотном группировании между движущимися частицами имеются зазоры, в среднем по площади, соответствующей потокам с частицами. Поэтому оценку скорректировали, поделив периметр пополам. Для оценки периметра были использованы 9 кадров, по три кадра для раннего (20 сек с момента нагрева), промежуточного (30 сек) и позднего (45 сек) состояний формирования сборки. Максимальное значение относительной погрешности в этом случае составляет не более $\pm 2.8\%$.

(IV) Случайная погрешность рассчитывалась по пяти измерениям для каждого набора значений параметров эксперимента, для доверительной вероятности 95%. Величина относительной погрешности для случая нагрева достигает $\pm 23.2\%$ в начале процесса, но затем резко снижается до $\pm 12\%$, в течение 15 - 20 секунд, и достигает $\pm 3.2\%$ для законченной сборки кластера. В случае охлаждения ситуация обстоит похожим образом: в начале процесса погрешность

достигает $\pm 23.8\%$, затем, в течение 10 - 15 секунд, снижается до $\pm 12\%$, и опускается до $\pm 2.9\%$ для финального значения площади зоны очистки.

Суммарная погрешность измерения результирующей площади кластера/зоны очистки была оценена отдельно для случая нагрева и охлаждения. При нагреве учитывали I и III погрешности измерения площади при обработке кадров и случайную погрешность, а при охлаждении — I и II погрешности измерения площади при обработке кадров и случайную погрешность. Общая погрешность определения итоговой площади сборки/зоны очистки не превышает $\pm 4.5\%$ при нагреве и $\pm 4.1\%$ при охлаждении соответственно.

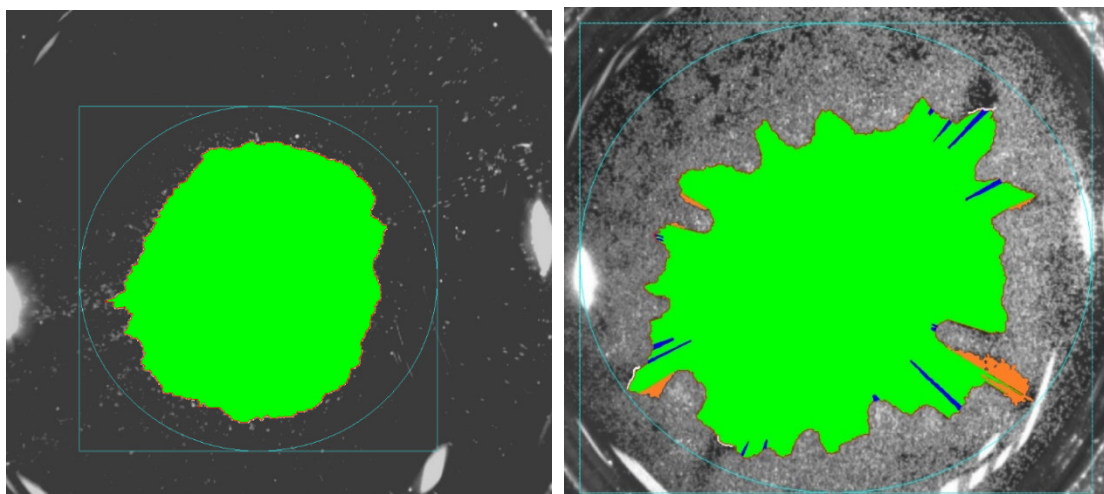


Рисунок 2.3. Иллюстрация к анализу погрешности измерения площади при обработке кадров: нагрев (а) и охлаждение (б).

2.5 Измерение скорости частиц

Процесс сборки кластера осуществляется путем прещения микрочастиц к нагревателю. Видеозапись этого движения может быть проанализирована с помощью технологии велосиметрии изображений частиц, которая позволяет определить поле скорости частиц. Однако эта технология применяется к небольшому числу частиц-крейсеров, а в наших экспериментах относительно большое количество частиц. Это увеличивает вероятность неправильного определения их положения и, как следствие, их скоростей. Кроме того, отдельные частицы обнаруживаются только вне кластера, в то время как частицы, движущиеся над ним, не обнаруживаются на фоне неподвижных частиц в кластере. Следует также отметить, что с развитием термокапиллярного вихря и увлечением скорости потока возрастает количество частиц, увлекаемых термокапиллярным потоком вдоль свободной поверхности к стенке ячейки. Таким образом, поле скорости содержит векторы, направленные как к нагревателю, так и от него, что усложняет обработку. Также появление пара в кадрах с нагревом при больших мощностях источника питания (тепла) не дает возможность полностью проанализировать картину происходящего. По этой причине достоверные результаты можно получить только на начальной стадии процесса сборки частиц (в течение 30с с начала нагрева или охлаждения). Для определения поля скорости видео было разбито на кадры с частотой 10 Гц (использовали программу Frames Extraction) и проанализировано с помощью программного пакета с открытым исходным кодом (OpenPIV, рисунок 2.4(а)) [117]. Затем поля скорости, рисунок, 2.4(б), полученные в каждый момент времени, обрабатывались путем усреднения величины скорости по радиусу относительно центра нагревателя с шагом 0.1 мм. Полученные пространственно-временные значения скорости потока были сохранены в двумерном массиве для дальнейшей визуализации.

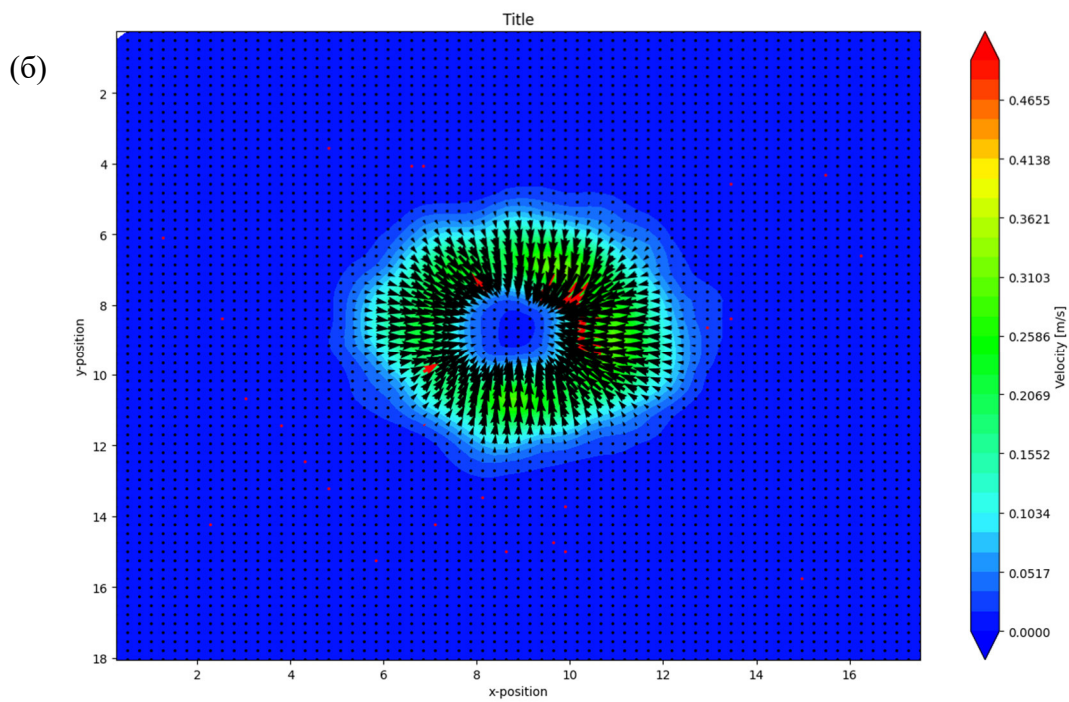
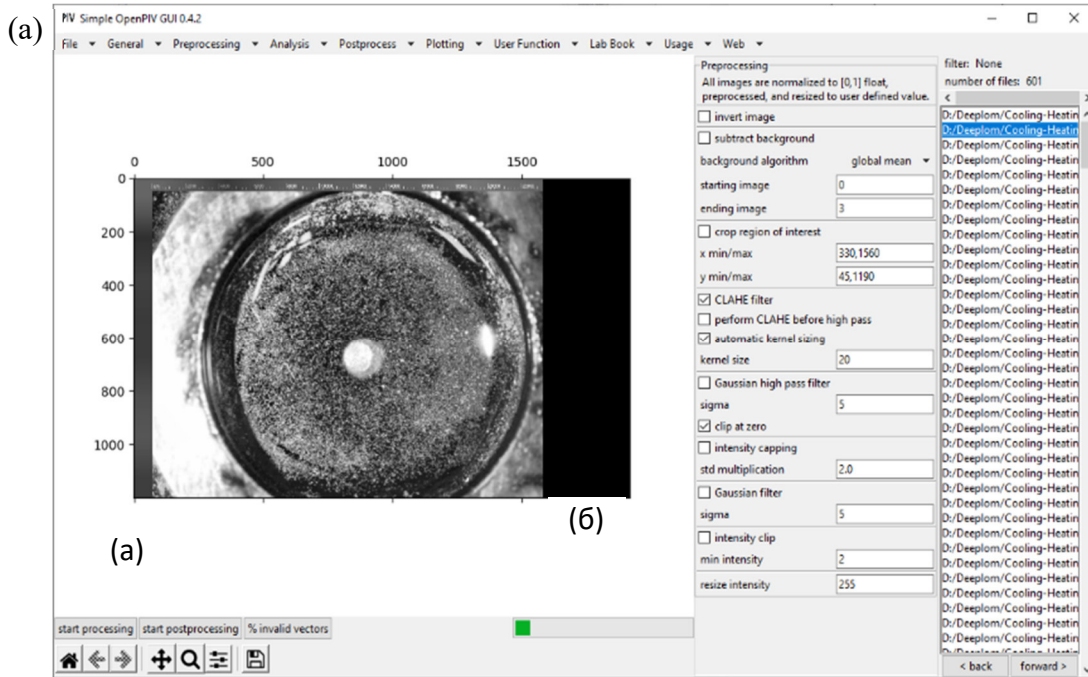


Рисунок 2.4. (а) Интерфейс OpenPIV, (б) векторное поле скоростей для режима нагрева.

ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1 Механизм динамического управления переносом микрочастиц в слое жидкости

Принцип манипулирования частицами основан на управлении потоками Марангони в слое жидкости с помощью контроля мощности источников и стоков тепла. При локальном изменении температуры в слое жидкости ее поверхностное натяжение, $\gamma(T)$, также локально изменяется в соответствие с уравнением Гуггенхайма-Катаямы

$$\gamma(T) = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (3.1)$$

где γ_0 - поверхностное натяжение при начальной температуре T_0 , T_c - критическая температура, а $n = 11/9$ - показатель степени для большинства органических жидкостей. В результате на свободной поверхности жидкого слоя возникает поле касательных напряжений, которое уравнивается вязким потоком объемной жидкости

$$\frac{d\gamma(T)}{dr} = \mu \frac{du}{dz}, \quad (3.2)$$

где $d\gamma(T)/dr = \gamma'_T dT/dr$ – термокапиллярное (ТК) уравнение, $\gamma'_T = -d\gamma/dT$ - тепловой коэффициент поверхностного натяжения, dT/dr - радиальный градиент температуры, μ - вязкость жидкости, u - горизонтальная составляющая скорости потока, а du/dz - вертикальный градиент скорости потока.

В режиме нагрева отрицательный градиент температуры $dT/dr < 0$ создает на поверхности положительный градиент поверхностного натяжения, $d\gamma/dr > 0$. В результате радиально направленные потоки Марангони переносят жидкость из нагретого участка, образуя в слое ТК прогиб (ямку) [132,133], рисунок 3.1.

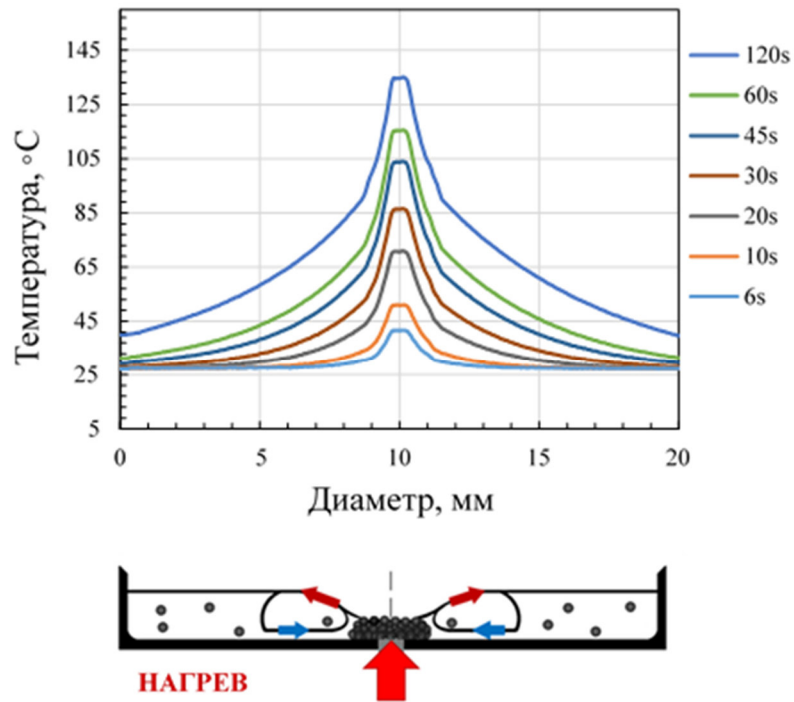


Рисунок 3.1. Сверху: радиальные распределения температуры при нагреве сухой подложки, мощность источника 9.5 Вт. Снизу: вогнутая деформация свободной поверхности слоя, термокапиллярный вихрь и формирование паттерна частиц в зоне нагревателя.

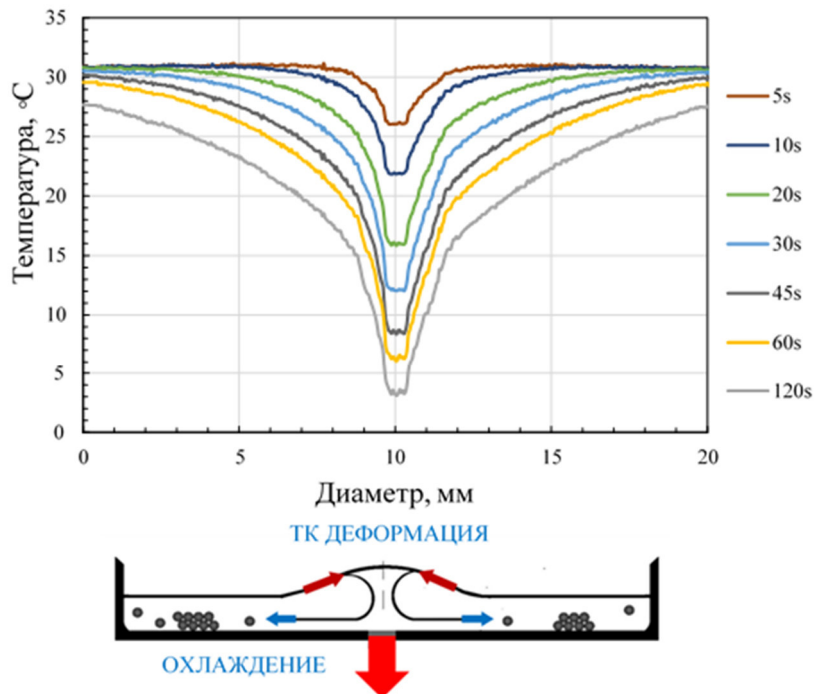


Рисунок 3.2. Сверху: радиальные распределения температуры при локальном охлаждении сухой подложки. Снизу: выпуклая деформация слоя жидкости, термокапиллярный вихрь и группирование частиц на периферии.

Отрицательное капиллярное давление, возникающее под вогнутой поверхностью, создает обратный поток к нагревателю, что приводит к образованию тороидального конвективного вихря, рисунок 3.1. В режиме стока тепла (охлаждения) $dT/dr > 0$, а градиент поверхностного натяжения $d\gamma/dr < 0$; в результате радиально направленные потоки Марангони переносят жидкость к охлаждаемому участку с теплой периферии и формируют жидкий холм или выпуклую деформацию в охлаждаемой области слоя, рисунок 3.2. Это проявление известного эффекта Хершея [134]. В этом случае тороидальный конвективный вихрь вращается в противоположном направлении, т. е. придонный поток направлен от стока тепла. Конвективные потоки как в случае нагрева, так и в случае охлаждения переносят частицы, взвешенные в жидкости. Отметим, что деформация как вогнутой, так и выпуклой поверхности происходит, когда толщина слоя жидкости меньше капиллярной длины $h < \sqrt{\gamma/\rho_l g}$.

В исследовании [116] показано, что частицы, осевшие на подложке, будут перемещаться под действием гидродинамических сил, создаваемых обратным придонным потоком, если выполняется хотя бы одно из следующих условий:

(1) Сумма угловых моментов, создаваемых силой Стокса и подъемной силой, должна быть больше момента силы адгезии

$$RF_D + aF_L > aF_A. \quad (3.3)$$

Это условие определяет вращательное движение частицы по подложке. Сила Стокса, $F_D = 1.7 6\pi R\mu u$, действует на прилипшую частицу в сдвиговом потоке, коэффициент 1.7 учитывает поверхностные эффекты [135,136], R - радиус частицы. Подъемная сила F_L создается вертикальным градиентом скорости потока вокруг прилипшей частицы [135,137], $F_L = 6.4\mu R^2 \left(\frac{\rho_l}{\mu} \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=R} \right)^{1/2} u$. Сила адгезии, $F_A = AR/6H_0^2(1 + a^2/RH_0)$, иммобилизует частицу на подложке и определяется взаимодействием между частицей и подложкой на молекулярном уровне. Здесь A – постоянная Гамакера, H_0 - расстояние между частицей и поверхностью, a - радиус области контакта частицы с подложкой [138].

(2) Сумма подъемной силы, F_L , силы тяжести, F_B , и силы адгезии, F_A , должна быть положительной

$$F_L - F_A - F_B > 0. \quad (3.4)$$

Это приводит к отрыву частиц от подложки и их возможному увлечению потоком жидкости. Сила тяжести $F_B = (4\pi/3) gR^3(\rho_p - \rho_l)$ влияет на перенос оторвавшейся от подложки частицы.

(3) Вблизи нагревателя или вдали от теплостока, где параллельный подложке поток становится восходящим (рисунок 3.1 и рисунок 3.2), действует максимальная подъемная сила $F_L^{max} = 6\pi R\mu w$ обусловленная вертикальной составляющей скорости потока w , [116]. Эта сила действует на движущуюся частицу. В результате частица может подниматься к границе раздела жидкость-воздух. Условие такого движения следующее,

$$F_L^{max} > F_B. \quad (3.5)$$

Оценка вкладов сил, выполненная в [116] с использованием квазистационарного приближения для определения скорости придонного потока в толстом (порядка 1 мм) слое нелетучей жидкости, показала, что перенос частиц обусловлен действием сила Стокса F_D и максимальной подъемной силы F_L^{max} , в то время как вклад силы F_L пренебрежимо мал.

3.2 Перенос и формирования паттернов микрочастиц полистирола в тонком слое изопропанола

3.2.1 Режим нагрева (отрицательный градиент температуры)

При локальном нагреве, как отмечалось в п. 3.1, в слое жидкости, покрывающей осевшие на дно подложки частицы, возникает ТК конвекция, приводящая к утончению слоя в зоне нагрева за счёт переноса нагретой жидкости на холодную периферию. При этом частицы увлекаются вихревым ТК движением, перемещаясь вдоль свободной поверхности от центра, а в придонном возвратном течении к зоне нагрева. Некоторые частицы, переносимые в зону нагрева, попадают

в область стагнации (область с нулевой скоростью потока) над нагревателем, теряют скорость и оседают на подложку. В результате в области нагревателя образуется скопление частиц (паттерн), имеющее звездчатую форму, рисунок 3.3(б). Площадь паттерна со временем увеличивается и достигает постоянного значения, когда большая часть частиц собирается в центральной части ячейки, рисунок 3.3(г). В итоге контур конечного паттерна становится более плавным. Можно видеть на рисунке 3.3(г), что некоторые частицы продолжают циркулировать в ТК вихре в области мениска до полного испарения изопропанола. Интересной особенностью процесса переноса частиц является их движение в центр струйками (дорожками), рисунок 3.3.

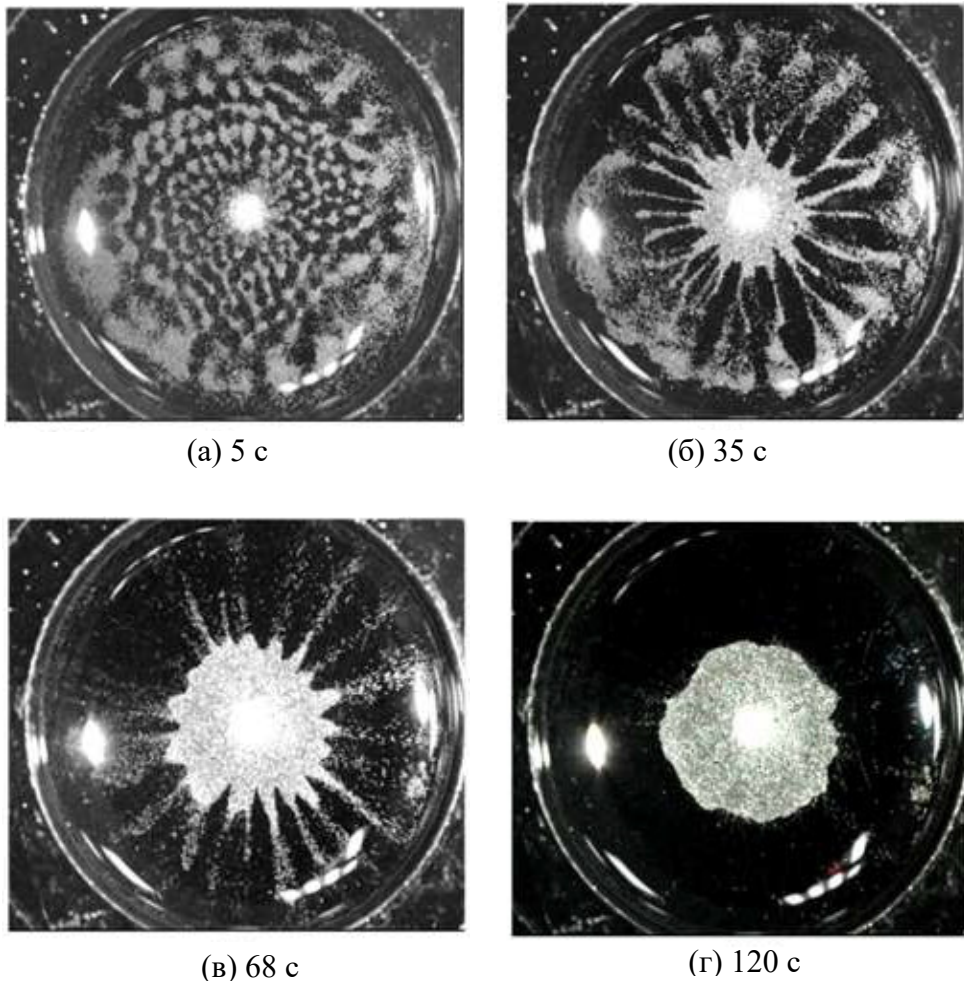


Рисунок 3.3. Кадры формирования паттерна из частиц полистирола ($d = 50$ мкм, $N = 43 \cdot 10^3$) при локальном тепловом воздействии на слой изопропанола 450 мкм (вид сверху).

Механизм такого переноса можно объяснить следующим образом. После осаждения частиц в жидкости, в слое возникает испарительная неустойчивость, в результате которой образуются конвективные ячейки, похожие на ячейки Бенара. Конвективные потоки жидкости в этих ячейках приводят к агрегации первоначально беспорядочно распределенных частиц в более или менее изолированные группы (см. рисунок 3.3(а)). Когда в слое развивается осесимметричный ТК поток, структура, вызванная спонтанным испарением, разрушается, и группы частиц начинают двигаться к нагревателю, образуя радиальные струи, рисунок. 3.3(б).

На рисунке 3.4(а, б) показаны временные зависимости площади паттерна, $S(\Delta t)$, для двух значений начальной толщины слоя 320 и 450 мкм и разного количества частиц, N . Электрическая мощность элемента Пельтье $W = 9.5$ Вт. Поскольку особенности метода расчета площади не позволяют с достоверной точностью определить момент появления сборки, измерения площади для всех случаев начинали спустя $t_d = 8$ с после подачи напряжения на нагреватель, когда площадь сборки была хорошо измеряемой. В данном случае для обобщения полученных результатов были построены зависимости от $\Delta t = t - t_d$. Экспериментальные данные на рисунке 3.4(а, б) аппроксимируются функцией,

$$S(\Delta t) = S_\infty - \Delta S e^{-\Delta t/\tau_c} \quad (3.6)$$

где $\Delta S = S_\infty - S_0$ - разница между конечной площадью паттерна, S_∞ , и площадью паттерна S_0 при $\Delta t = 0$, τ_c — постоянная времени, характеризующая скорость роста площади паттерна. Значения τ увеличиваются с 23 до 35 с при увеличении h_0 слоя от 320 до 450 мкм и не зависят от N частиц в слое. Увеличение характерного времени формирования паттерна связано с уменьшением скорости придонного потока с увеличением h_0 слоя. Как было показано в [116], скорость потока на высоте радиуса частицы, R , зависит от разности температур, ΔT , вдоль всего слоя.

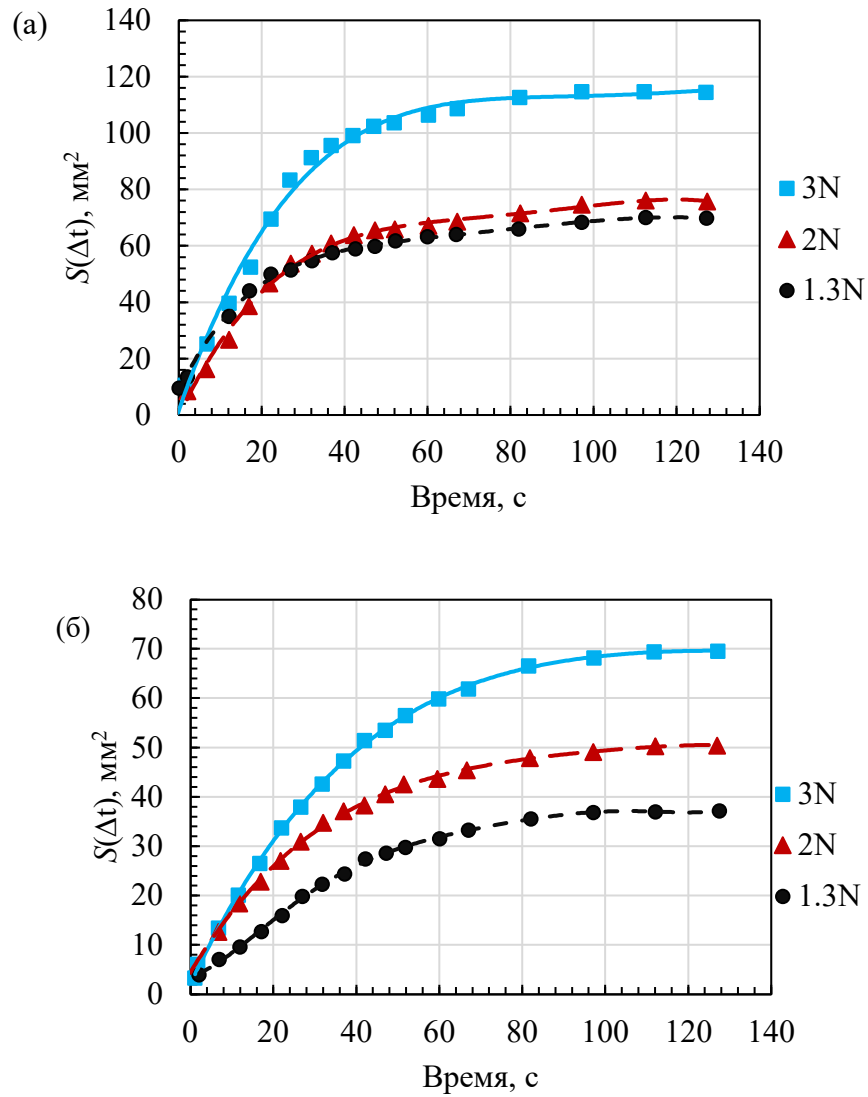


Рисунок 3.4. Эволюция площади паттерна в зависимости от числа частиц PS в слое изопропанола толщиной 320 мкм (а) и 450 мкм (б) при нагреве, $W = 9.5$ Вт.

$$u = \frac{R\gamma'_T}{2\mu} \frac{\Delta T}{R_{in}} \quad (3.7)$$

где $\Delta T = T_{ch} - T_w$, T_{ch} и T_w - температура в центре нагревателя и стенки ячейки, соответственно, R_{in} - радиус ячейки. На рисунке 3.5 показана временная эволюция ΔT для слоев 320 и 450 мкм. Видно, что в тонком слое ΔT на протяжении всего процесса нагрева на несколько градусов больше, чем в толстом слое.

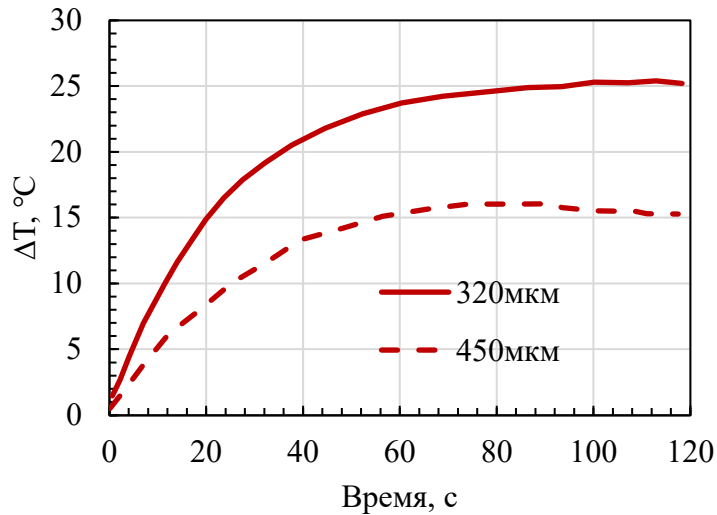


Рисунок 3.5. Эволюция во времени разности температур (ΔT) между нагревателем и бортиком ячейки при нагреве для слоев толщиной 320 и 450 мкм.

Следовательно, скорость потока, увлекающего частицы, больше и, соответственно, время формирования паттерна меньше. С другой стороны, характер движения частиц может отличаться от потока жидкости-носителя из-за взаимодействия с подложкой (эффекты адгезии и трения) и друг с другом. Важным критерием поведения частиц в потоке жидкости-носителя является число Стокса, которое показывает отношение характерного времени отклика частиц к характерному времени потока жидкости,

$$St = \frac{\rho_p d^2 u}{18 \mu h_0} \quad (3.8)$$

Используя среднее значение ΔT вдоль радиуса ячейки ($R_{in} = 10\text{мм}$) в моменты времени τ для обоих слоев, оцененное на рисунке 3.4, и подставляя уравнения (3.7) в (3.8), оценки числа Стокса дают значения $St \sim 10^{-4}$ для обеих толщин. Такие малые значения числа Стокса ($St \ll 1$) указывают на то, что частицы движутся вместе с потоком жидкости как трассеры. Таким образом, можно утверждать, что скорость формирования паттерна определяется скоростью ТК потока вдоль подложки.

На рисунке 3.6 показана зависимость площади конечной сборки, S_∞ от N для различных значений h_0 слоя жидкости. Видны две противоположные тенденции: с

увеличением N в слое при $h_0 = \text{const}$, S_∞ ожидаемо увеличивается, но с увеличением h_0 слоя при $N = \text{const}$, S_∞ уменьшается. Влияние h_0 слоя на S_∞ паттерна объясняется следующим образом. Возникающие в слое ТК потоки переносят жидкость от центра к периферии, что приводит к утончению слоя жидкости в месте нагрева [132,133]. Ранее показано, что при постоянной тепловой нагрузке (мощности нагревателя), чем тоньше исходный слой, тем тоньше пленка жидкости в термокапиллярной деформационной области. Таким образом, в тонких слоях, когда его толщина, h_{TC} , в нагретой области принимает значения, сравнимые с диаметром частиц ($h_{TC} \sim d$), частицы, принесенные к нагретой области обратными потоками, оказываются уложенными на дно под действием латеральных капиллярных сил в смачивающей пленке, рисунок 3.7(а). При дальнейшем нагревании граница ТК деформации расширяется, и частицы, движущиеся с периферии, становятся неподвижными под действием капиллярных сил у края ТК деформации. В результате частицы распределяются по большой площади с низкой плотностью упаковки. Можно заметить, что во время нагрева область вокруг конечного паттерна высушивается путем испарения изопропанола.

С увеличением начальной толщины слоя термокапиллярная деформация в начале процесса не выражена ($h_{TC} > d$). В этом случае сборка частиц начинается в точке стагнации ТК вихря, где скорость частиц становится равной нулю, рисунок 3.7(б). Вблизи начального паттерна, движущиеся частицы подвергаются действию максимальной подъемной силы [45] из-за восходящих ТК потоков, что приводит к «набрасыванию» частиц на начальный паттерн, как показано на рисунке 3.7(б).

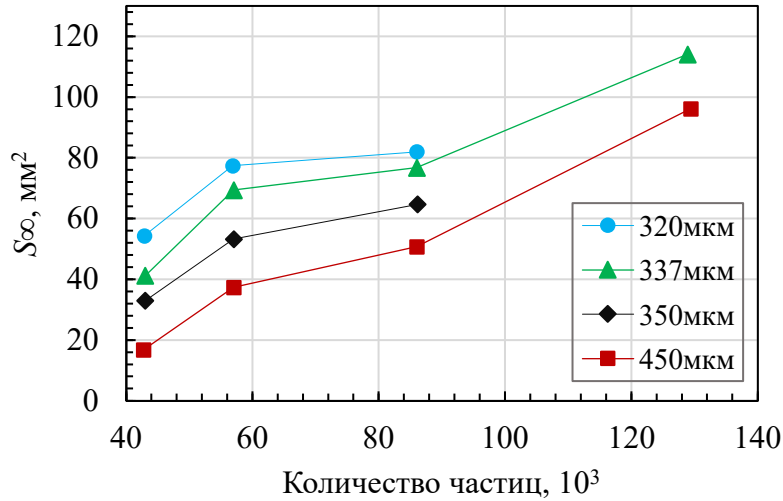


Рисунок 3.6. Конечная площадь, занятая частицами в зависимости от количества частиц для слоев разной толщины в режиме нагрева.

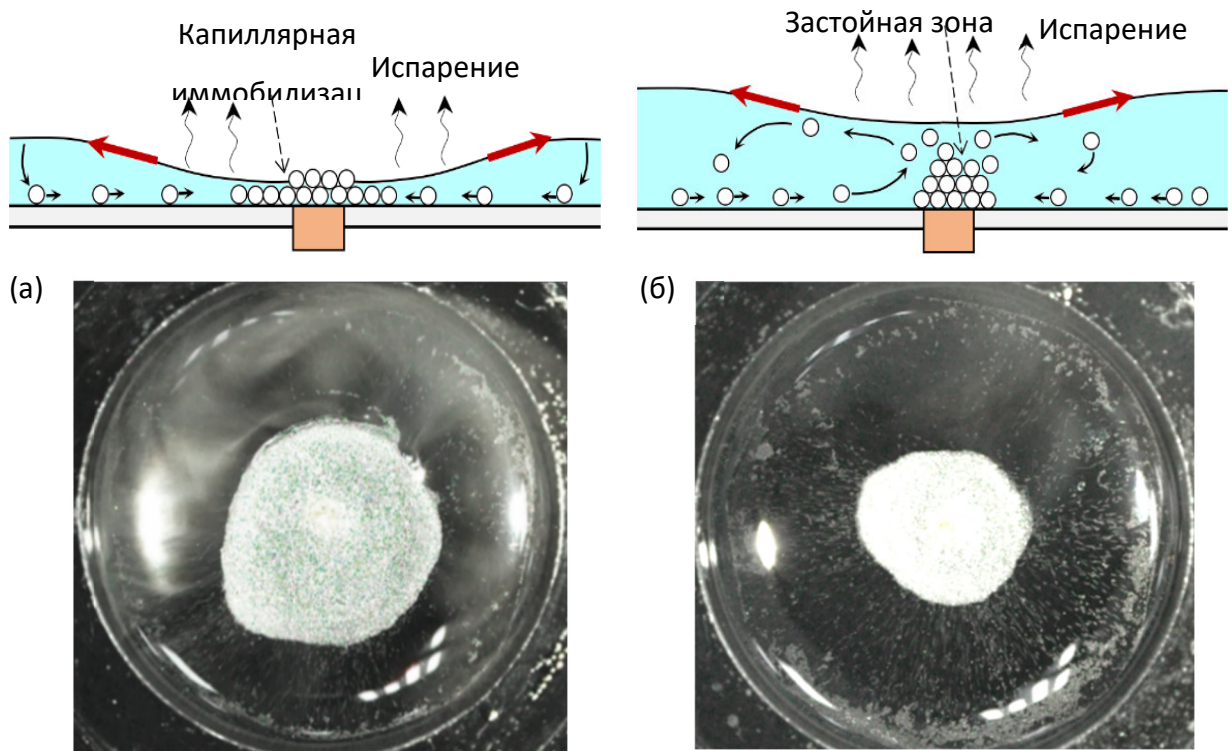


Рисунок 3.7. Сравнительная иллюстрация процессов сборки частиц и площади получаемых паттернов в зависимости от толщины слоя. (а) Действие капиллярных сил (капиллярная иммобилизация частиц) в тонких слоях и изображение конечного паттерна, полученного в слое 320 мкм ($N = 57 \cdot 10^3$). (б) Действие термокапиллярных потоков в центре нагрева в толстых слоях (иммобилизация частиц в застойной зоне) и изображение конечного паттерна в слое 450 мкм ($N = 57 \cdot 10^3$).

В этом случае увеличение S_{∞} паттерна меньше по сравнению с тонкими 0 слоями из-за процесса многослойной упаковки. Однако к моменту значительного истончения слоя большая часть частиц собирается в нагретой области, и, следовательно, дальнейшее увеличение площади сборки происходит так же, как и в случае тонких слоев изопропанола. Отметим, что дальнейшее увеличение h_0 слоя жидкости не позволяет эффективно собирать частицы при данной мощности нагревателя. В слое $h_0 = 1$ мм агрегация частиц начиналась в момент образования парового пузыря над нагревателем (что занимало около 30 мин нагрева). Отметим, что аналогичный механизм агрегации наночастиц был предложен в работе [83]. Однако в нашем случае непрерывный нагрев привел к росту пузыря, его отрыву от поверхности нагревателя и, как следствие, разрушению первоначальной упаковки частиц. Этот процесс повторялся до тех пор, пока слой не был существенно истончен вследствие испарения жидкости вблизи зоны нагрева, а затем частицы собирались вдоль края расширяющегося сухого пятна, как в случае тонких слоев.

Установлено влияние мощности источника нагрева на скорость формирования конечного паттерна и его размер. Показано, что площадь результирующего паттерна увеличивается с увеличением мощности нагрева, рисунок 3.8(а), а время формирования паттерна уменьшается, рисунок 3.8(б). Также на рисунке 3.7 подтвердились результаты того, что уменьшается площадь паттерна с увеличением толщины слоя, рисунок 3.8(б, в). На рисунке 3.8 (б, в), показаны временные зависимости площади паттерна, а также показаны зависимости $S(\Delta t)$ паттерна от времени для различных мощностей при двух значениях начальной толщины слоя 225 и 285 мкм, рисунок 3.9.

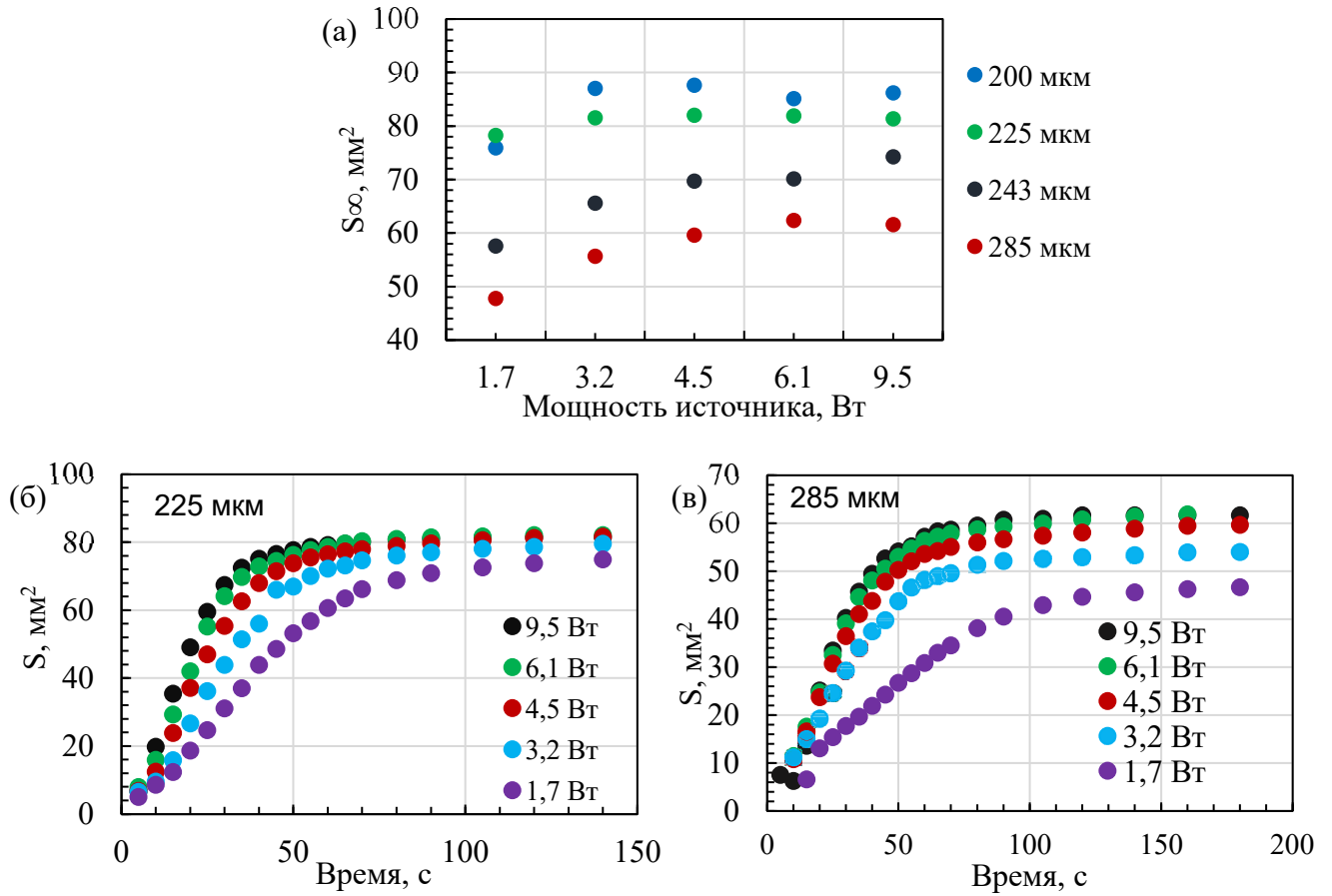


Рисунок 3.8. (а) Конечные площади паттерна в зависимости от мощности источника тепла для слоев 200, 225, 243 и 285 мкм. Временные зависимости паттерна в режиме локального нагрева при разных мощностях источника тепла слоя 225 мкм (б) и 285 мкм (в).

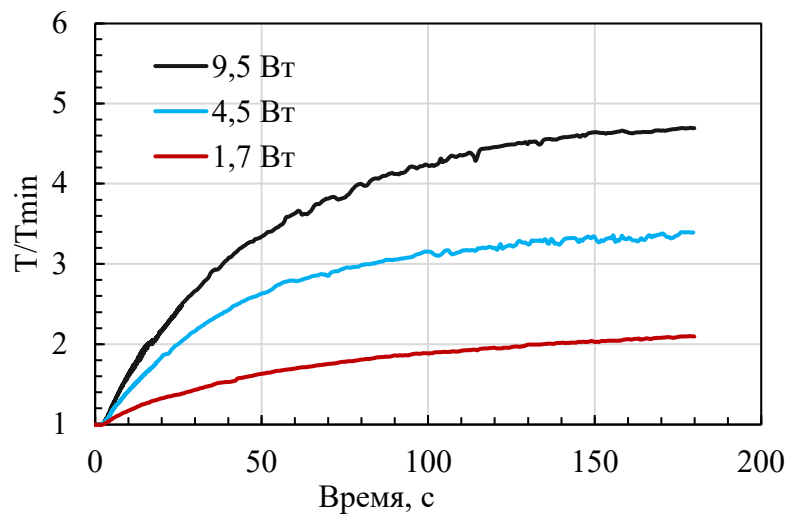


Рисунок 3.9. Эволюция относительной температуры, T/T_{min} , для трех значений мощности источника в слое 225 мкм (T_{min} - температура окружающей среды).

3.2.2 Режим охлаждения (положительный градиент температуры).

Когда на поверхности жидкого слоя создается отрицательный градиент поверхностного натяжения (положительный градиент температуры $dT/dr > 0$), рисунок 3.2, частицы увлекаются ТК течением по поверхности к центру ячейки, а в придонном течении от центра, рисунок 3.2. В результате зона вблизи теплостока освобождается от частиц, а вдали от стока тепла формируется паттерн в виде кольца, рисунок 3.10. Как и в режиме нагрева, эта область увеличивается со временем охлаждения, достигая постоянного значения. В идеале конечная площадь, очищенная от частиц, должна стремиться к площади подложки, другими словами, ожидалось, что ТК поток перенесет все частицы к стенке ячейки. Однако оказалось, что очищенная область меньше, а ее периметр имеет несовершенную форму. В случае охлаждения можно заметить, слабо выраженную ячеистую структуру распределения частиц. В определенной степени появление ячеистой структуры может привести к тому, что контур, очищенный от частиц области, становится неровным. Кроме того, в процессе роста жидкого холмика возникает вращательно-колебательная неустойчивость, вызванная, по-видимому, конкуренцией ТК и гравитационных сил в зоне теплоотвода. Эта неустойчивость разрушает осевую симметрию радиального ТК потока, что, в свою очередь, приводит к изменению направления движения частиц и, следовательно, к искажению границы.

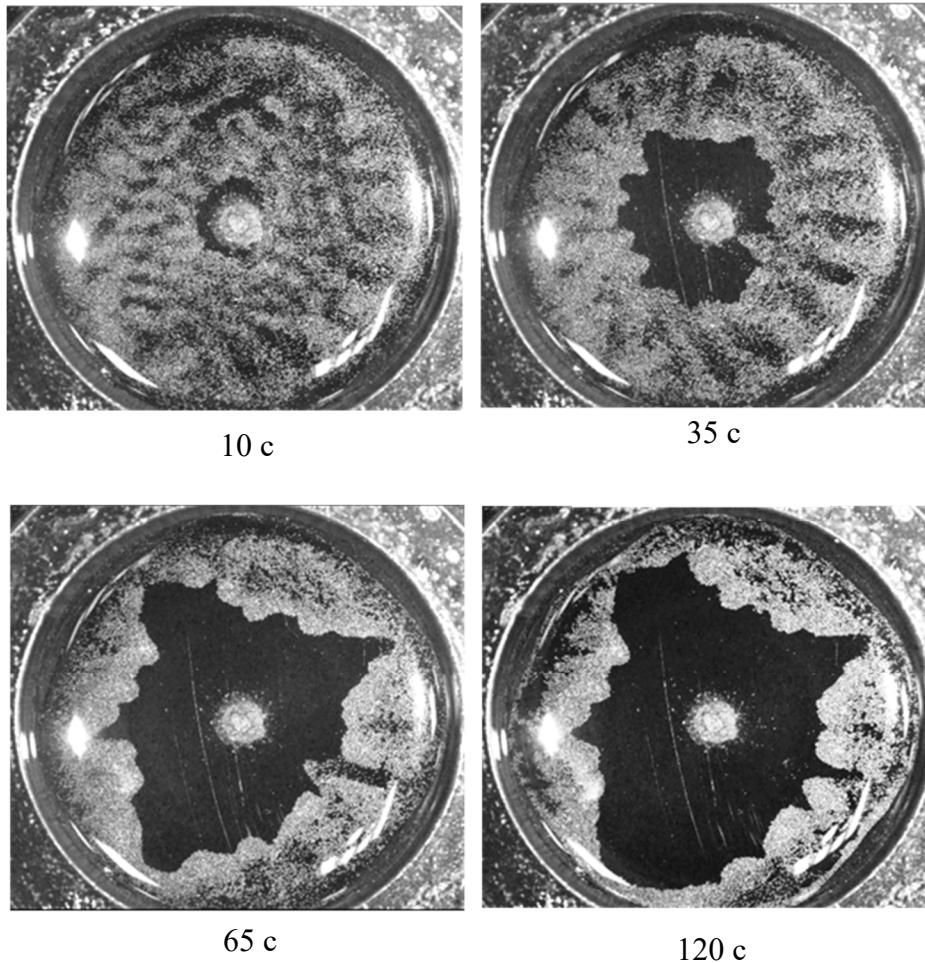


Рисунок 3.10. Кадры очистки поверхности подложки - формирование площади, освобождённой от частиц полистирола ($2N = 86 \cdot 10^3$) при локальном охлаждении слоя суспензии 450 мкм, $W = 9.5$ Вт.

Временные зависимости площади, освобождённой от частиц, $S(\Delta t)$ при различных фракциях частиц для двух значений h_0 слоя 215 и 392 мкм, соответственно, показаны на рисунке 3.11 (а, б). Здесь $\Delta t = t - t_d = 5$ с - момент времени после подачи напряжения на элемент Пельтье.

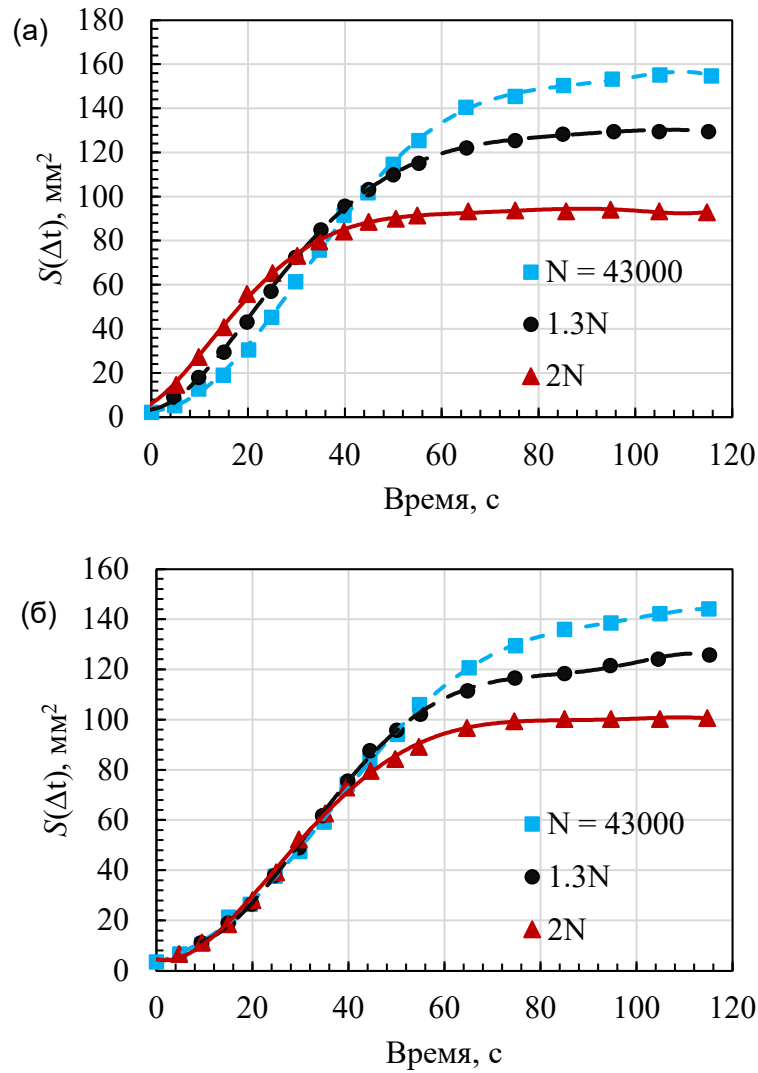


Рисунок 3.11. Временные зависимости площади, освобождённой от частиц в режиме локального охлаждения для разного количества частиц в слое изопропанола 215 мкм (а) и 392 мкм (б).

Как видно из графиков, процесс развивается в три этапа: короткий начальный экспоненциальный рост, линейный рост с максимальной скоростью и асимптотическое достижение насыщения. Это позволяет аппроксимировать экспериментальные результаты на рисунке 3.11(а, б), сигмоидальной функцией,

$$S(\Delta t) = \frac{\Delta S}{1 + b e^{-k\Delta t}} \quad (3.9)$$

где $\Delta S = S_\infty - S_0$, разница между конечной очищенной площадью, S_∞ , и начальной площадью S_0 , $b = \Delta S/S_0$ - безразмерная площадь, а $k = 1/\tau_c$, τ_c — характерное

время начального экспоненциального расширения площади, освобождённой от частиц.

Важной характеристикой таких процессов является медианное время, при котором площадь, освобождённая от частиц, достигает 50% от своего максимального значения. Согласно рисунку 3.11(а, б) значения t_m уменьшаются с увеличением количества частиц в слое и увеличиваются с увеличением толщины слоя. Как упоминалось выше, в режиме охлаждения ТК потоки направлены к центру теплостока, что приводит к значительному утончению слоя на тепловой периферии и увеличению гидродинамического сопротивления обратному потоку.

Кроме того, скорость обратного потока от центра охлаждения уменьшается из-за уменьшения разницы температур. Таким образом, скорость частиц замедляется по мере удаления от радиатора, что приводит к капиллярной иммобилизации частиц (т. е. образованию жесткого края частиц), что препятствует дальнейшему распространению частиц к стенке ячейки.

Очевидно, что увеличение количества частиц в слое ускоряет формирование края частиц с более плотной упаковкой по периметру площади очистки, что в итоге блокирует дальнейшее ее расширение. В результате конечная площадь, освобождённая от частиц, уменьшается с увеличением количества частиц, как показано на рисунке 3.12. Небольшое увеличение времени расширения площади, освобождённой от частиц с увеличением толщины слоя обусловлено, с одной стороны, уменьшением гидродинамического сопротивления обратному придонному потоку на периферии, а с другой - снижением скорости потока из-за уменьшения радиальной ΔT в толстых слоях, рисунок 3.13. В результате расстояние переноса частиц от теплоотвода увеличивается, а скорость частиц уменьшается, что в итоге приводит к увеличению времени процесса.

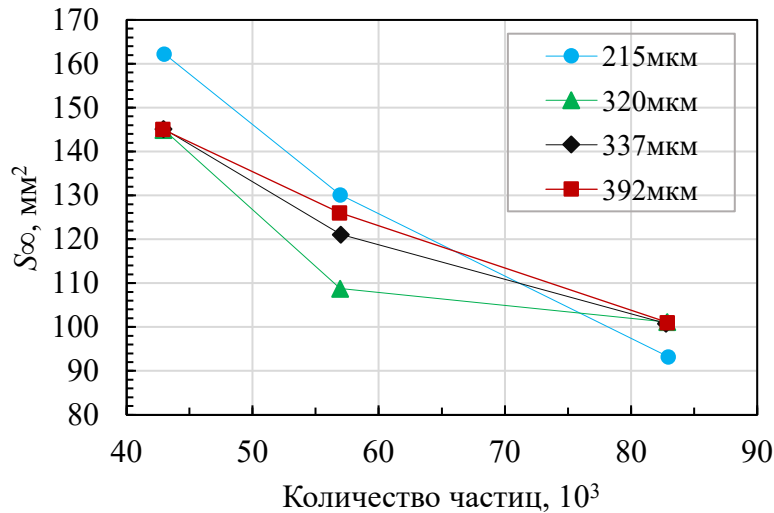


Рисунок 3.12. Зависимость конечной площади, очищенной от частиц, от количества частиц в слоях разной начальной толщины слоя в режиме охлаждения.

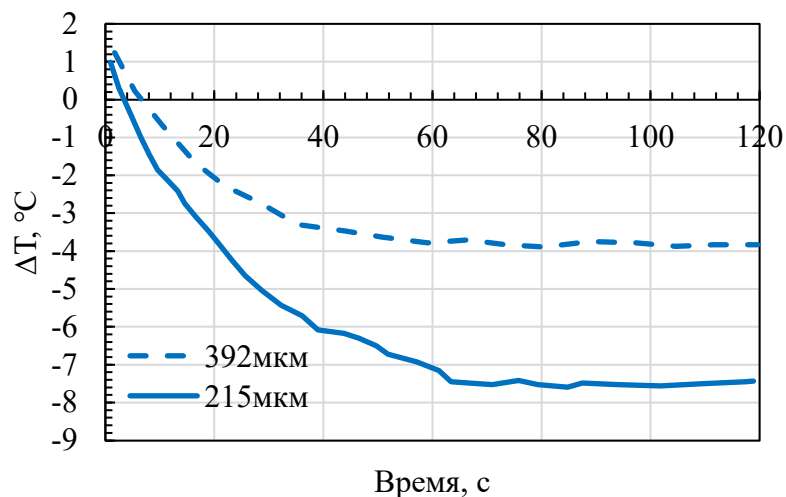


Рисунок 3.13. Эволюция разности температур (ΔT) между нагревателем и бортиком ячейки при охлаждении слоев толщиной 215 и 395 мкм.

Отметим, что невозможно сделать окончательный вывод о влиянии толщины слоя на конечную площадь, освобождённую от частиц из-за сильного перекрестного влияния количества частиц в слое. Например, как видно на рисунке 3.24 для малого числа частиц, площадь очистки в слое 215 мкм больше, чем в слое 392 мкм. Это объясняется тем, что количество частиц недостаточно, чтобы привести к быстрой блокировке движения на периферии, несмотря на повышенное сопротивление потоку, и частицы движутся дальше от центра из-за большего

градиента температуры. Для максимального количества частиц в слое ситуация изменилась на противоположную, в этом случае в тонком слое происходит быстрое накопление частиц на границе очищенной области, что блокирует дальнейшее расширение. В слое 215 мкм, несмотря на меньший градиент температуры, толщина жидкой пленки от центра к периферии уменьшается медленнее и, следовательно, частицы могут двигаться дальше от теплостока, создавая большую площадь, освобождённую от частиц.

Установлено влияние мощности стока тепла на скорость формирования конечного паттерна и его размер. Показано, что конечная площадь результирующего паттерна (площадь очистки) увеличивается с увеличением мощности нагрева, рисунок 3.15 (а), а время формирования полной очистки поверхности от частиц уменьшается с увлечением мощности стока тепла, рисунок 3.15 (а, б). На рисунке 3.15(б, в), показаны зависимости площади сборки $S(\Delta t)$ от времени для различных мощностей теплостока двух значений начальной толщины слоя 225 и 285 мкм. На рисунке 3.14 показана эволюция во времени температур разных мощностей стока тепла слоя 200 мкм для T/T_{max} , где T_{max} - температура окружающей среды.

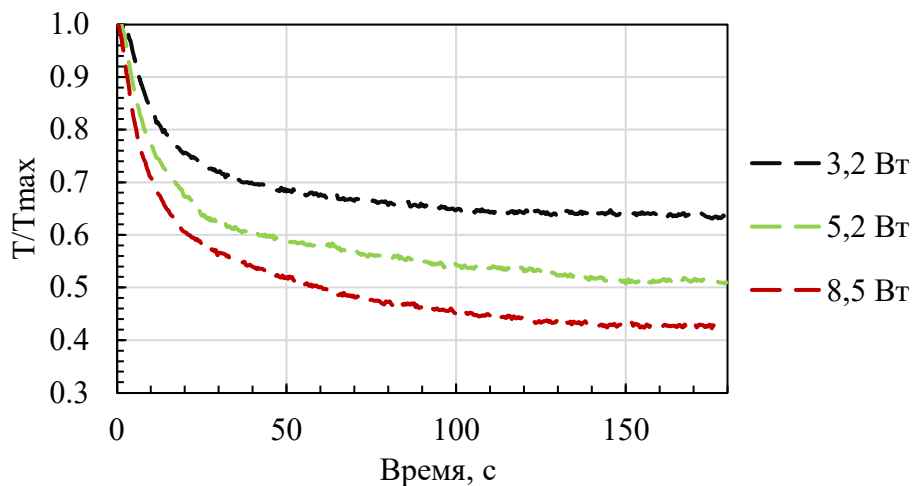


Рисунок 3.14. Эволюция относительной температуры T/T_{max} в слое 200 мкм для разных мощностей теплостока (T_{max} - температура окружающей среды).

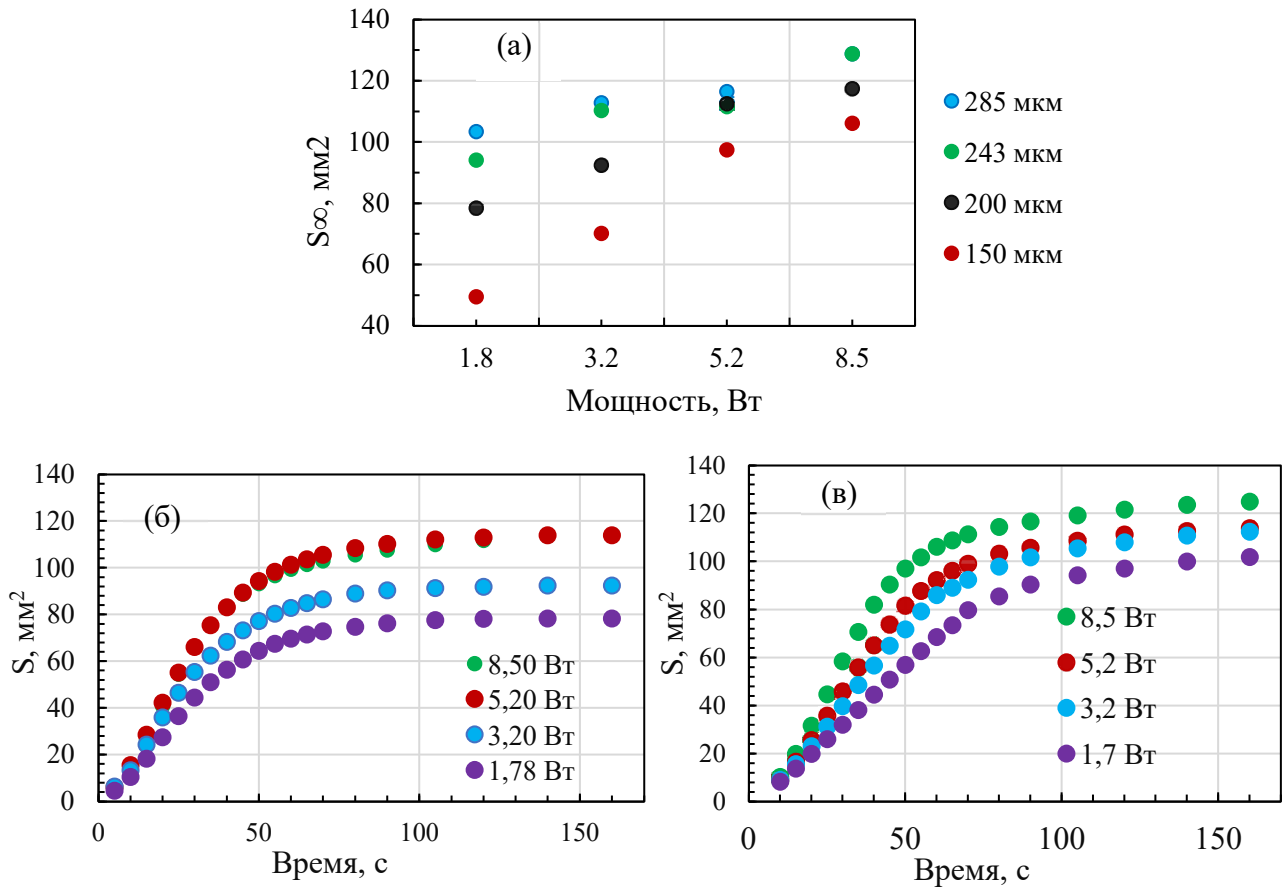


Рисунок 3.15. (а) Зависимости конечной площади, очищенной от частиц, от мощности стока тепла для слоев 150, 200, 243 и 285 мкм. Временные зависимости площади паттерна в режиме локального нагрева при разных мощностях источника тепла в слое 200 мкм (а) и 285 мкм (б).

3.3 Перенос и формирования кластера микрочастиц полиэтилена в тонком слое жидкости

3.3.1 Режим нагрева (отрицательный градиент температуры)

В режиме нагрева, как в случае, описанном в разделе 3.1, рисунок. 3.1(а), в слое возникает ТК конвекция. В результате происходит перенос нагретой жидкости на холодную периферию и утончение слоя в области нагревателя, рисунок 3.1. Вихревой поток переносит частицы вблизи подложки в сторону нагревателя, где они накапливаются, собираясь в кластер. Со временем площадь кластера увеличивается и достигает постоянного значения S_{∞} , когда максимально возможное количество частиц собирается в центральной части ячейки, рисунок 3.1

(б). Однако, в отличие от моодисперсных сферических частиц PS, частицы PE собираются в зоне нагревателя в виде холмика, не формируя упаковку. Причиной такого поведения является слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между частицами из-за их неправильной формы и значительного разброса размера частиц. При этом концентрация частиц в суспензии не влияет на характер упаковки, рисунок 3.16 (а, б). В ходе экспериментов в режиме нагрева установлено, что конечная площадь кластера S_{∞} уменьшается с ростом h_0 слоя, и не зависит от свойств несущей жидкости, рисунок 3.17 (а). Уменьшение площади кластера при изменении h_0 слоя обусловлено следующим. Частицы находятся в придонном слое, поэтому, при возникновении ТК вихря, они увлекаются придонным возвратным потоком к нагревателю.

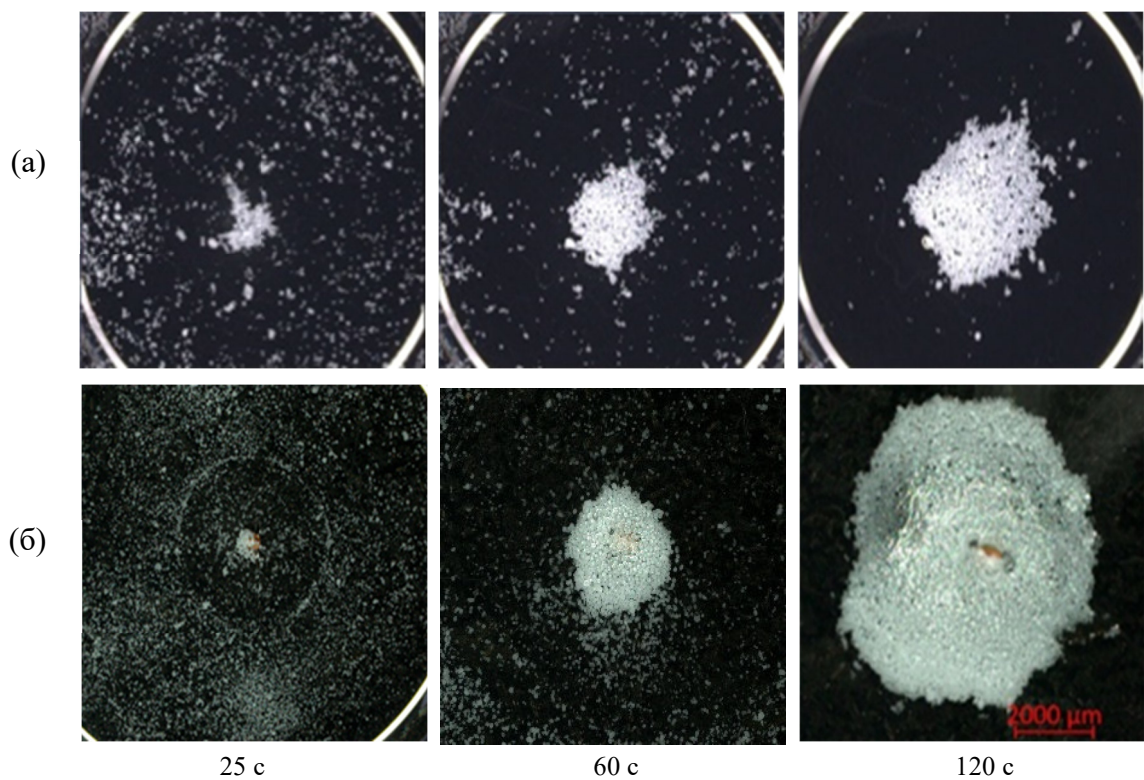


Рисунок. 3.16. Кадры формирования паттерна при локальном нагреве слоя суспензии изопропанола толщиной 450 мкм. Масса частиц 3 мг (а) и 15 мг (б) соответственно.

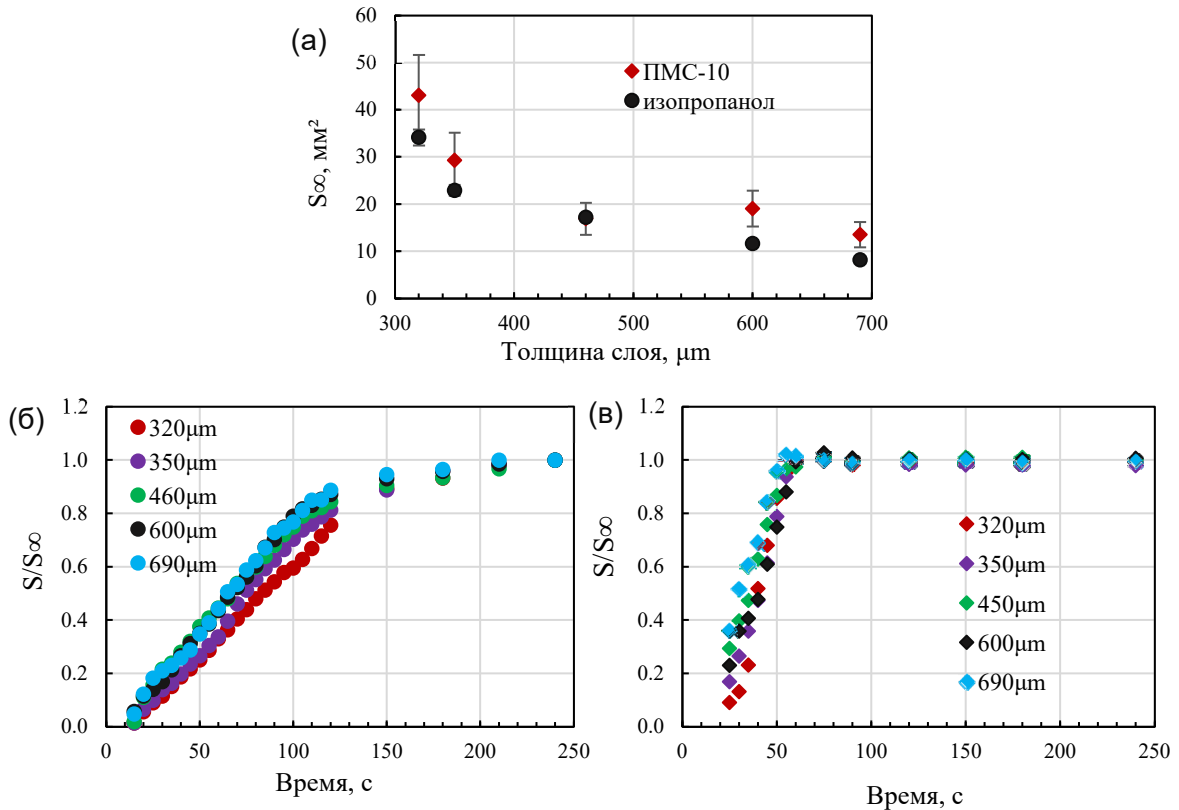


Рисунок. 3.17. (а) Зависимость площади конечного паттерна от толщины слоя изопропанола и ПМС-10. Эволюция нормированной площади паттерна для различных значений толщины слоя (300 – 690 мкм), (б) изопропанол и (в) ПМС-10. Мощность, подаваемая на элемент Пельтье $P = 9.5$ Вт.

С ростом температуры и увеличением градиента поверхностного натяжения, а также интенсификацией испарения (при использовании спирта), растет ТК углубление, что уменьшает толщину слоя в окрестности нагревателя (изменение тем больше, чем ниже начальная толщина слоя).

В результате локальная толщина слоя становится меньше размера частиц, и они фиксируются капиллярными силами на подложке. Рост сформированной части кластера в высоту становится невозможен, а частицы, которые придонный поток продолжает приносить к кластеру, осаждаются и удерживаются капиллярными силами по его периметру.

Как результат, частицы оказываются распределенными по большой площади с меньшей плотностью упаковки и появлением пустых, незаполненных участков. Отметим, что в случае масла центральная часть кластера покрыта тонкой

смачивающей плёнкой, а в случае изопропанола за счёт испарения происходит формирование сухого пятна, покрытого частицами. В более толстых слоях первичная сборка частиц начинается в зоне стагнации ТК вихря, так как локальная толщина слоя в зоне нагрева остается существенно больше диаметра частицы. В этом случае, на частицы, переносимые возвратным течением, действует максимальная подъёмная сила за счет восходящих ТК потоков жидкости в зоне нагрева, которая вызывает эффект набрасывания новых частиц на начальную сборку. В результате в зоне нагрева формируется многослойный кластер. К моменту разрыва или существенному утончению слоя практически все частицы оказываются собранными в зоне нагревателя.

Установлено, что в диапазоне исследованных толщин слоя 320 – 690 мкм, время формирования конечного паттерна (холмика) не зависит от толщины, в отличие от частиц PS. Отсутствие влияния h_0 слоя для частиц PE обусловлено их большим размером и слабой адгезией с подложкой, как отмечалось в п. 2.2. Как видно на рисунке 3.17(б, в) время сборки частиц зависит от свойств жидкости: 130 с для изопропанола и 60 с для масла. Различие в скоростях сборки частиц может быть обусловлено соотношением плотностей ρ_p/ρ_l , а также меньшей скоростью потоков ТК вихря из-за большей вязкости масла.

В случае изопропанола ($\rho_p/\rho_l = 1.3$) в начале процесса частицы расположены на поверхности подложки и подвержены воздействию сил адгезии. При возникновении ТК конвекции на частицы действует сила Стокса, вызываемая вязким трением жидкости, движение которой описывается линейным профилем скорости. В результате частицы перемещаются к зоне сборки, совершая вращательно-поступательное движение вдоль подложки. В этом случае движению частиц препятствует действие сил адгезии и трения с подложкой. Разные размеры, и, как следствие, разные скорости частиц приводят к частым столкновениям, агрегации, и частичному блокированию возвратного течения.

В случае ПМС-10 ($\rho_p/\rho_l \approx 1$) частицы в начале процесса остаются взвешенными, силы трения и адгезии с подложкой не влияют на их движение.

Частицы плавают в жидкости и могут быть легко увлечены восходящим потоком, не препятствуя ему. Поэтому формирование паттерна происходит быстрее. Установлено, что время полной сборки частиц коррелирует со временем установления стационарного перепада между температурой в центре и на бортике ячейки. Скорость сборки частиц определяется скоростью распространения границы ТК вихря, внутри которой частицы захватываются возвратным потоком и переносятся к формируемому кластеру. На рисунке 3.18 приведена эволюция перепада температуры в слое $h_0 = 600$ мкм для изопропанола и ПМС-10.

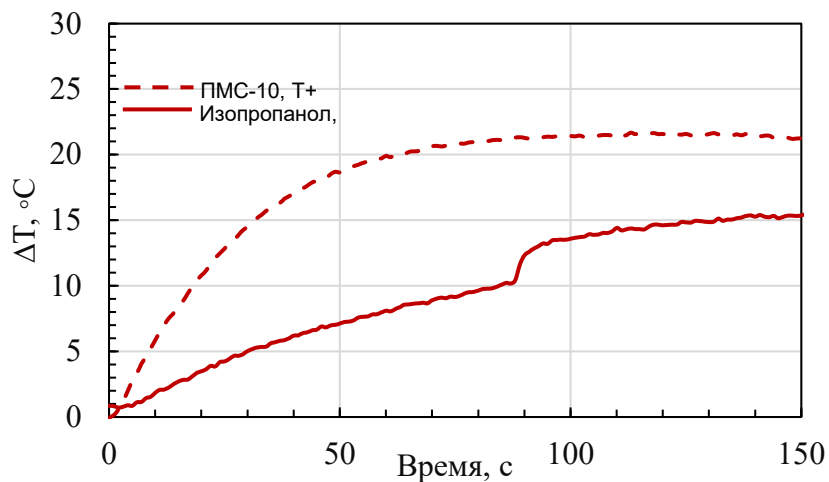


Рисунок 3.18. Эволюция разности температуры между нагревателем и бортиком ячейки при нагреве слоя суспензии толщиной 600 мкм.

Видно, что в слое изопропанола температура ниже по сравнению с маслом, что, возможно, связано с охлаждением поверхности слоя при интенсивном испарении спирта. Ступенька на эволюционной кривой $\Delta T(t)$ для спирта (при нагреве) соответствует моменту пересыхания слоя в зоне нагревателя.

3.3.2 Режим охлаждения (положительный градиент температуры)

При смене полярности напряжения (см. раздел 3.1) на элементе Пельтье происходит локальное охлаждение слоя, рисунок 3.2. Возникает обратный ТК эффект — перенос жидкости к холодной зоне с формированием холмика и утончением слоя на периферии. В этом случае частицы увлекаются придонным ТК

течением от центра к бортику. Зона вблизи теплостока освобождается от частиц, а вдали от стока тепла формируется кластер в виде кольца, рисунок 3.19.

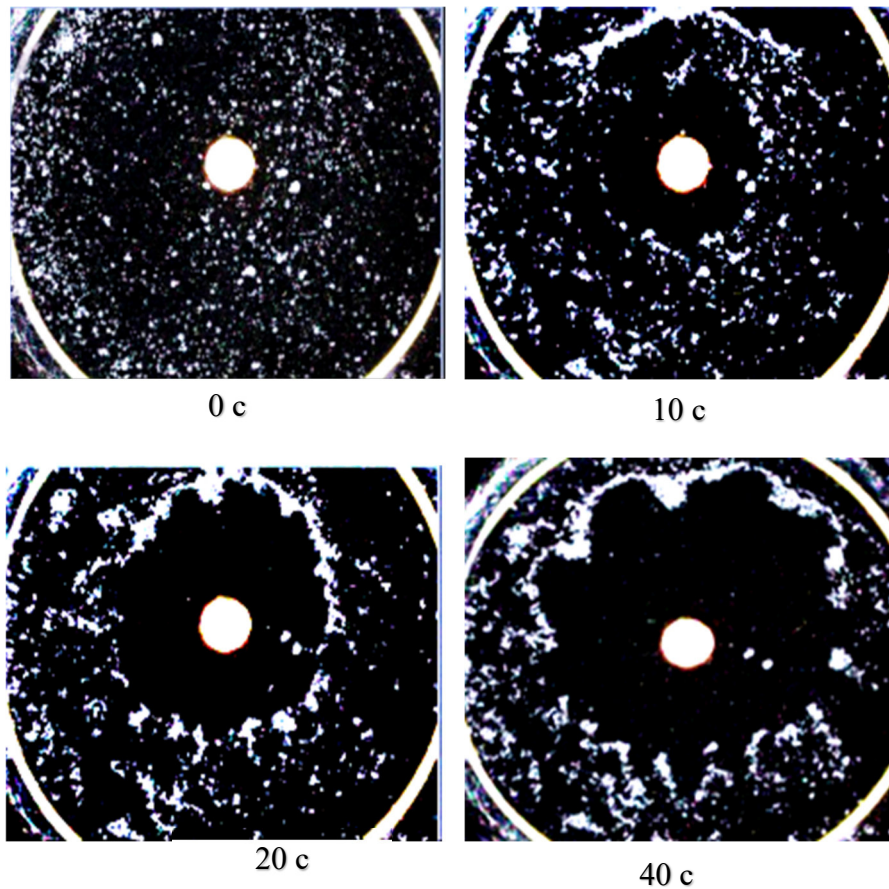


Рисунок 3.19. Кадры перемещения частиц PE к бортику ячейки при локальном охлаждении слоя изопропанола толщиной 450мкм.

В ходе экспериментов с локальным охлаждением слоя выявлено, что, площадь поверхности, освобождённая от частиц, S_{∞} , незначительно изменяется с толщиной слоя для обеих жидкостей, но зависит от свойств жидкости, рисунок 3.20(а). В силиконовом масле площадь, очищенная от частиц больше, по сравнению с такой в изопропанолe. Также установлено, что время формирования конечной площади свободной от частиц области $\bar{S} = S(t)/S_0$ не зависит от толщины слоя, но также как при нагреве зависит от свойств жидкости, рисунок 3.20 (б, в).

Наименьшая площадь подложки, освобожденная от частиц ТК потоками, в изопропанолe и, как следствие, наименьшее время достижения стационарного состояния обусловлены следующим: в случае охлаждения частицы переносятся из области с большей толщиной в область с меньшей толщиной (рисунок 3.20), где их

движение замедляется. В случае изопропанола слой на периферии истончается за счет неизбежного испарения, в результате частицы оказываются иммобилизованы в тонкой пленке смачивания и формируют «вал», препятствующий их дальнейшему продвижению.

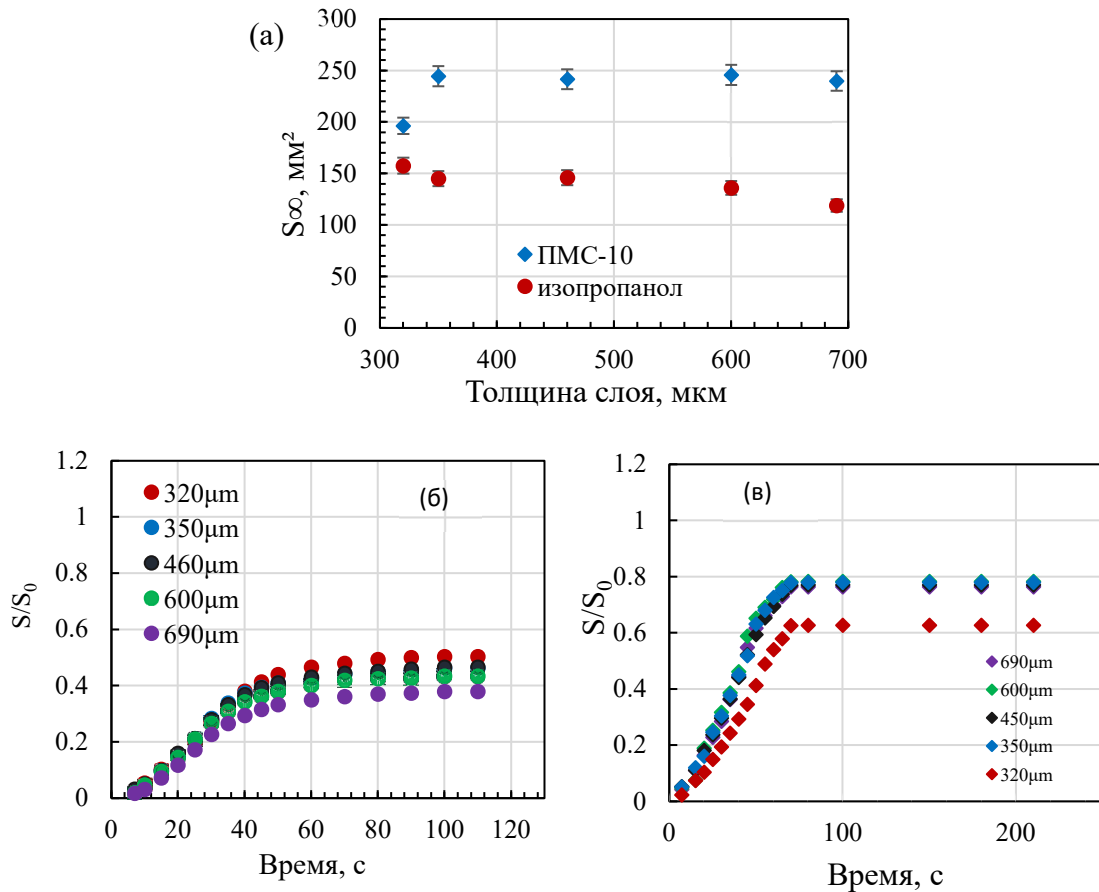


Рисунок 3.19. Зависимость площади очищенной поверхности от толщины слоя (а). Нормированная площадь поверхности, освобожденная от частиц при охлаждении слоя изопропанола (б) и ПМС-10 (в).

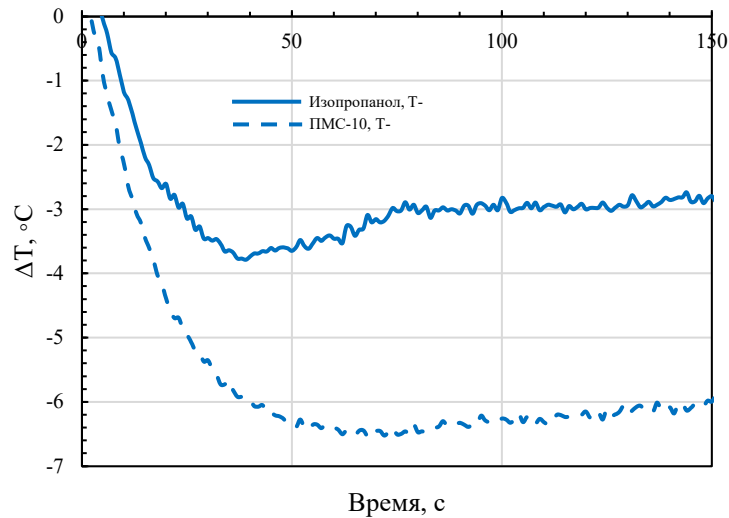


Рисунок 3.20. Эволюция разности температуры между нагревателем и бортиком ячейки при охлаждении слоя суспензии толщиной 600 мкм.

3.4 Физико-математическая модель тепломассопереноса в тонком слое жидкости при локальном нагреве и охлаждении

3.4.1 Постановка задачи

Рассмотрим коллоидную жидкость, которая находится в стеклянной ячейке, рисунок 3.21. В центре дна цилиндрической ячейки вмонтирован нагреватель. Обозначим внутренний радиус ячейки R_{in} , радиус вмонтированного нагревательного элемента R_h и начальную толщину коллоидной пленки h_0 . Пленка тонкая ($h_0 \ll R_{in}$), поэтому вертикальным переносом массы и тепла можно пренебречь. Кроме того, как показал эксперимент, частицы движутся преимущественно вблизи подложки. Ориентируясь на качественное описание процесса будем считать, что плотность частиц соответствует плотности жидкости.

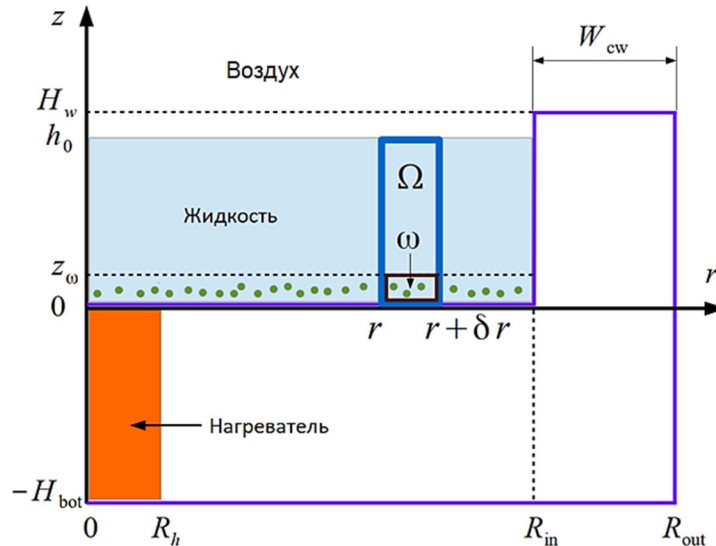


Рисунок 3.21. Схема области решения задачи [114].

3.4.2 Уравнения физическо-математической модели

Скорость потока жидкости будем рассчитывать в приближении тонкого слоя «приближение смазки» [118-120]

$$u = \frac{h}{2\mu_0} \frac{\partial \gamma}{\partial r} - \frac{h^2}{3\eta_0} \frac{\partial P}{\partial r}, \quad (3.10)$$

где $h(r, t)$ — толщина пленки, $u(r, t)$ — скорость радиального потока, усреднённая по толщине слоя, μ_0 — динамическая вязкость чистой жидкости, $\gamma(r, t)$ — коэффициент поверхностного натяжения, $P(r, t)$ — капиллярное давление, r и t — пространственная координата и время, соответственно.

При использовании линейной аппроксимации $\gamma = \gamma_0 + \gamma'_T \Delta T$, получаем $\partial \gamma / \partial r = \gamma'_T \partial T / \partial r$, где $\Delta T = T_i - T_0$, $T_i(r, t)$ — температура жидкости, γ_0 — коэффициент поверхностного натяжения при комнатной температуре T_0 и $\gamma'_T = \partial \gamma / \partial T$. Капиллярное давление $P(r, t)$ описывается уравнением Юнга-Лапласа. С учетом приближения смазки [121].

$$P = -\frac{\gamma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right). \quad (3.11)$$

Формула (3.10) учитывает капиллярный поток и течение Марангони. Изменение толщины слоя в пространстве описывается с помощью закона

сохранения масс. Изменение массы частиц в объеме за время Δt : $2\pi r \delta r (h|_{r,t+\Delta t} - h|_{r,t})\rho$ вызвано потоком жидкости

$$-2\pi(rhu(1-\varphi)|_{r,t+\Delta t} - rhu(1-\varphi)|_{r,t})\rho\Delta t,$$

перераспределением частиц $-2\pi z_o(rU_w\varphi_w|_{r,t+\Delta t} - rU_w\varphi_w|_{r,t})\rho\Delta t$,

и испарением жидкости с поверхности $-2\pi r \delta r J(r, t) \Delta t$.

Учитывая $\varphi_w = \varphi h/z_o$, получаем выражение

$$\begin{aligned} &2\pi r \delta r (h|_{r,t+\Delta t} - h|_{r,t})\rho \\ &= -2\pi(rhu(1-\varphi)|_{r,t+\Delta t} - rhu(1-\varphi)|_{r,t})\rho\Delta t \\ &- 2\pi z_o(rU_w\varphi_w|_{r,t+\Delta t} - rU_w\varphi_w|_{r,t})\rho\Delta t - 2\pi r \delta r J(r, t) \Delta t \end{aligned}$$

Затем делим левую и правую части полученного выражения на $2\pi r \delta r \rho \Delta t$ и в предельном переходе получаем уравнение (3.12).

$$\frac{\partial h}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rhu(1-\varphi)) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rhU_w\varphi) = -\frac{J}{\rho_l}, \quad (3.12)$$

где $\varphi(r, t)$ — объемная доля частиц, усредненная по толщине жидкого слоя, ρ_l — плотность жидкости и U_w — скорость потока в подобласти w . Плотность потока пара $J(r, t)$ определяется с помощью формулы Герца-Кнудеена [122-127]:

$$J = \alpha_e \sqrt{\frac{M}{2\pi R_g T_{sat}}} (P_{sat}(T) - P_v).$$

Здесь α_e — коэффициент испарения [128], M — молярная масса, R_g — универсальная газовая постоянная, T_{sat} — температура насыщения, P_{sat} — давление насыщенного пара, P_v — парциальное давление газа в смеси. Скорость потока в области w запишем, как [129,130]

$$U_w = \frac{z_o}{\mu_w} \frac{\partial \gamma}{\partial r} + \frac{(z_o)^2}{2\mu_w} \frac{\partial P}{\partial r} - \frac{z_o h}{\mu_w} \frac{\partial P}{\partial r}, \quad (3.13)$$

где $\mu(r, t)$ — динамическая вязкость жидкости. Зависимость вязкости от концентрации раствора описывать с помощью формулы Муни [131]:

$$\mu_w = \mu_0 \exp\left(\frac{2.5\varphi_w}{1 - K\varphi_w}\right),$$

где $\varphi_w(r, t)$ — объёмная доля частиц в подобласти w и параметр $K = 1/\varphi_{max}$ (φ_{max} — максимальная объёмная доля части). В расчётах будем использовать значение $z_o = d$, где d — диаметр частиц.

Перераспределение коллоидных частиц описывается уравнением конвекции-диффузии. Изменение массы частиц в объеме за время Δt

$$2\pi r \delta r (\varphi h|_{r,t+\Delta t} - \varphi h|_{r,t})\rho$$

Вызвано переносом частиц потоком

$$-2\pi z_o (r U_w \varphi_w|_{r,t+\Delta t} - r U_w \varphi_w|_{r,t}) \rho \Delta t$$

И диффузией частиц (учитывается закон Фика)

$$2\pi z_o \left(r \frac{\partial \varphi_w}{\partial r} \Big|_{r,+\delta r,t} - r \frac{\partial \varphi_w}{\partial r} \Big|_{r,t} \right) D \rho \Delta t$$

Учитывая $\varphi_w = \varphi h/z_o$, получаем выражение

$$\begin{aligned} & 2\pi r \delta r (\varphi h|_{r,t+\Delta t} - \varphi h|_{r,t})\rho \\ & = -2\pi z_o (r U_w \varphi_w|_{r,t+\Delta t} - r U_w \varphi_w|_{r,t}) \rho \Delta t \\ & + 2\pi z_o \left(r \frac{\partial \varphi_w}{\partial r} \Big|_{r,+\delta r,t} - r \frac{\partial \varphi_w}{\partial r} \Big|_{r,t} \right) D \rho \Delta t \end{aligned}$$

Затем делим левую и правую части полученного выражения на $2\pi r \delta r \rho \Delta t$ и в предельном переходе получаем уравнение (3.14).

$$\frac{\partial(\varphi h)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r U_w h \varphi)}{\partial r} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial(\varphi h)}{\partial r} \right) \quad (3.14)$$

Перенос тепла в жидкости описывается уравнением. Рассмотрим баланс тепловой энергии в выделенном элементарном объеме ω , рисунок 3.21. Изменение тепловой энергии в этом объеме с течением времени Δt

$$2\pi r \delta r \rho_l c_l (h T_l|_{r,t+\Delta t} - h T_l|_{r,t})$$

Вызвано изменением массы самого объема

$$-2\pi r \delta r J \Delta t c_l T_l$$

Переносом тепла потоком

$$-2\pi (r h u T_l|_{r+\delta r,t} - r h u T_l|_{r,t}) \rho c_l \Delta t$$

Охлаждением в результате испарения, теплообменом жидкости и подложки

$$2\pi r \delta r \Delta t (\alpha_{ls} (T_s - T_l) - LJ)$$

И диффузионным переносом тепла через левую и правую границы области

$$2\pi \left(rh \frac{\partial T_l}{\partial r} \Big|_{r,+\delta r,t} - rh \frac{\partial T_l}{\partial r} \Big|_{r,t} \right) k_l \Delta t$$

Здесь δr — расстояние между левой и правой границей области. Запись вида $rrh \partial T_l / \partial r|_{r,+\delta r,t}$ следует воспринимать как $(r + \delta r) h(r + \delta r, t) \partial T_l(r + \delta r, t) / \partial r$. Учитывая направление нормали и считая, что скорость потока совпадает с направлением оси r , получаем выражение

$$\begin{aligned} & 2\pi r \delta r \rho_l c_l (hT_l|_{r,t+\Delta t} - hT_l|_{r,t}) \\ &= -2\pi (rhu T_l|_{r+\delta r,t} - rhu T_l|_{r,t}) \rho c_l \Delta t + 2\pi r \delta r \Delta t (\alpha_{ls} (T_s - T_l) - LJ) \\ &+ 2\pi \left(rh \frac{\partial T_l}{\partial r} \Big|_{r,+\delta r,t} - rh \frac{\partial T_l}{\partial r} \Big|_{r,t} \right) k_l \Delta t \end{aligned}$$

Делим левую и правую части этого выражения на $2\pi r \delta r \Delta t \rho_l c_l$. В предельном переходе ($\delta r \rightarrow 0$ и $\Delta t \rightarrow 0$) получаем уравнение (3.15). Аналогичным образом получаем уравнение (3.16).

$$\frac{\partial(hT_l)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rhuT_l)}{\partial r} = \frac{k_l}{c_l \rho_l} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rh \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) + \alpha_{ls} \frac{T_s - T_l}{\rho_l c_l} - \frac{LJ}{\rho_l c_l} - \frac{JT_l}{\rho_l}, \quad (3.15)$$

где k_l — коэффициент теплопроводности жидкости, c_l — удельная теплоемкость жидкости, L — удельная теплота парообразования, α_{ls} — коэффициент конвективного теплообмена между жидкостью и подложкой, $T_s(r, t)$ и $T_l(r, t)$ — температуры подложки и жидкости, усреднённые по толщине слоя. Уравнение теплопереноса (3.15) учитывает конвективный перенос тепла в жидкости, теплопроводность жидкости, теплообмен с подложкой и охлаждение в результате испарения. Динамика температуры подложки описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{k_s}{\rho_s c_s} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{\alpha_{ls}}{\rho_s c_s} \frac{T_l - T_s}{H_{bot}} + \frac{q}{\rho_s c_s H_{bot}}, \quad (3.16)$$

где функция плотности теплового потока $q = q_0 f_{sh}$. Здесь q_0 — плотность теплового потока от нагревателя и функция сглаживания $f_{sh}(r) = -P_s r^2 / R_{in}^2$, где параметр $P_s = R_{in} / R_h$.

3.4.3 Начальные и граничные условия

Запишем начальные условия задачи

$$\begin{aligned} h(r, 0) &= h_0, \\ T_{l,s}(r, 0) &= T_0, \\ \varphi(r, 0) &= \varphi_0, \end{aligned} \quad (3.17)$$

где T_0 и φ_0 — заданные константы. В (3.15) заданы плоская поверхность пленки, равномерное распределение концентрации частиц и температуры жидкости в моменте времени $t = 0$. В действительности оценка похожа на мениск, так как стенка ячейки смачивается жидкостью. Такую форму свободной поверхности здесь не учитываем, потому что значительное искривление двухфазной границы наблюдается вдали от нагревательного элемента (при $r > 0.8 R_{in}$), в то время как осадок формируется в центральной части ячейки.

Теперь запишем граничные условия

$$\begin{aligned} \frac{\partial h(R_{in}, t)}{\partial r} &= 0, \quad \frac{\partial \varphi(R_{in}, t)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial T_{l,s}(0, t)}{\partial r} &= 0, \quad \frac{\partial T_{l,s}(R_{in}, t)}{\partial r} = 0, \\ u(0, t) &= u(R_{in}, t) = U_w(0, t) = U_w(R_{in}, t) = 0. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Условия в (3.18) записаны из следующих соображений. Учитываем, что радиальная компонента вектора скорости устремляется в ноль вблизи оси симметрии и стенки ячейки. Остальные условия для $r = 0$ записаны с учетом осевой симметрии. Перенос частиц через стенку ячейки не происходит. Кроме того, не учитывается теплообмен с окружающей средой на границе, $r = R_{in}$, так как $R_{in} \gg R_h$. Здесь рассматривается лишь частный случай смачивания пленкой стенки ячейки, когда краевой угол смачивания $\theta = \pi/2$. Отметим, что граничное условие $\partial h(R_{in}, t)/\partial r = \cot \theta = 0$ не противоречит начальному условию $h(r, 0) = h_0$.

3.4.4 Параметры задачи

Геометрические параметры задачи приведены в таблице 3.1. Значение φ_{max} соответствует объемной доле при случайной упаковке сфер. Сначала эксперимент проводился с нагревателем со стержней с $R_h = 0.6$ мм. Затем были использованы

стержни с $R_h = 0.9$ мм, из-за технических трудностей со сверлением отверстия в подложке. Однако для расчетов мы оставили прежнее значение R_h , поскольку качественных различий не наблюдалось.

В таблице 3.2. описаны физические параметры. Индексы l и s соответствуют жидкости и твердому телу. Значение α_e было экспериментально измерено в этой работе. Оно оказалось в 30 раз меньше значения для капли изпропанола. Коэффициент диффузии частиц рассчитан по формуле Эйнштейна, $D = k_B T_0 / (3\pi\mu_0 d)$, где постоянная Больцмана $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Значение плотности теплового потока подобрано приблизительно, чтобы рост температуры в центральной области примерно соответствовал экспериментальным данным. Коэффициент теплоотдачи рассчитан приближённо по формуле $\alpha_{l,s} = k_l / (0.5 H_{bot} + 0.5 h_0)$. Остальная информация взята из справочников. Давление насыщенного пара вычислялось с помощью эмпирической формулы

$$P_{sat} = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp((T_l - x_0)/\Delta_x)},$$

где параметры $A_1 = -1762.65199552881$, $A_2 = 503914.77083647$, $x_0 = 383.243463104184$ и $\Delta_x = 20.49461889458$.

Таблица 3.1. Геометрические параметры задачи

Символ	Параметр	Значение
d [мкм]	Диаметр частицы	50
h_0 [мкм]	Начальная толщина пленки (слоя)	750
H_{bot} [мм]	Толщина дна ячейки	3
R_h [мм]	Радиус нагревателя	0,6
R_{in} [см]	Внутренний радиус ячейки	1
φ_0 [-]	Начальная объемная доля	0.002
φ_{max} [-]	Максимальная объемная доля	0.64

3.4.5 Численный метод

Система уравнений (3.10) – (3.16), с начальными и граничными условиями (3.17) и (3.18), решалась методом конечных разностей. Производные по пространству аппроксимировались центральными разностями. Использовался постоянный шаг времени $\Delta t = 0.5$ с и пространства $\delta r = 10^{-4}$ м. Выполнена проверка сходимости по сетке. Неявная разностная схема с первым и вторым порядком аппроксимации по времени и пространству, соответственно, решалась методом Ньютона. Работа выполнена с помощью математического пакета Maple 2019. К сожалению, численная реализация позволила нам смоделировать процесс лишь на начальной стадии. Нам удалось выполнить расчёт вплоть до времени $t = 0.5$ с. Далее по времени возникает численная неустойчивость. Скорее всего, это связано со слишком маленьким значением коэффициента диффузии D и, как следствие, большим градиентом концентрации φ . Похожая проблема возникла у других авторов при использовании другого численного метода и программного обеспечения.

Таблица 3.2. Физические параметры системы

Символ	Параметр	Значение
D [м ² /с]	Коэффициент диффузии частиц	$3.6 \cdot 10^{-15}$
c_l [Дж/(кг·К)]	Удельная теплоёмкость жидкости	2605
c_s [Дж/(кг·К)]	Удельная теплоёмкость стекла	780
k_l [Вт/(м·К)]	Теплопроводность жидкости	0.13
k_s [Вт/(м·К)]	Теплопроводность стекла	0.748
L [Дж/кг]	Удельная теплота парообразования	$75 \cdot 10^4$
M [кг/ моль]	Молярная масса	0.06
P_v [Па]	Парциальное давление газа в смеси	$4.23 \cdot 10^3$
q [Вт/ м ²]	Плотность теплового потока	10^4
R_g [Дж/(кг·К)]	Универсальная газовая постоянная	8.31
T_o [К]	Комнатная температура	300
T_{sat} [К]	Температура насыщения	355.4
α_e []	Коэффициент испарения	$3.1 \cdot 10^{-5}$
α_{ts} [Вт/(К м ²)]	Коэффициент теплоотдачи	69.3
μ_0 [Па с]	Вязкость	$2.43 \cdot 10^{-3}$
ρ_l [кг/ м ³]	Плотность жидкости	786
ρ_s [кг/ м ³]	Плотность стекла	2500
γ'_T [Н/(м К)]	$\gamma'_T = \partial\gamma/\partial T$	$-8 \cdot 10^{-5}$
γ [Н/м]	Поверхностное натяжение	$22 \cdot 10^{-3}$

3.4.6 Результаты эксперимента и численного метода

3.4.6.1 Результаты эксперимента

На рисунке 3.22 (а) показана эволюция площади кластера в слоях, толщиной 400 и 700 мкм. В случае толстого слоя площадь кластера меньше, по сравнению с тонким слоем. Данный факт согласуется с тенденцией, обнаруженной для небольшого количества частиц (раздел 3.1.2). На рисунке 3.22 (б) показано распределение высоты паттерна для обоих случаев. Профили поверхности были получены путем создания контура изображения кластера с бокового обзора.

Кластер выше, когда толщина слоя равна 700 мкм. Следовательно, в относительно толстых слоях образуются многослойные сборки, рисунок 3.8. Причина в том, что частица поднимается на кластер под действием восходящих потоков на границе «жидкость-осадок», рисунок 3.8. Примечательно, что время образования паттерна, то есть время сборки всех частиц в области нагрева, одинаково для обеих толщин.

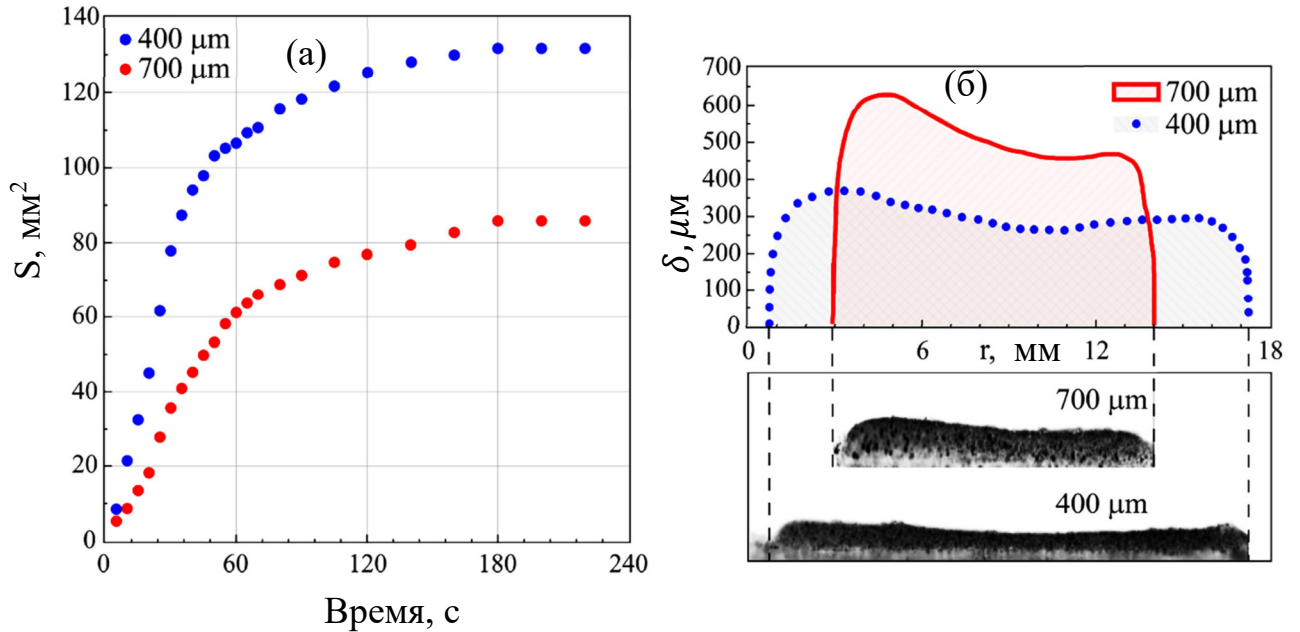


Рисунок 3.22. Зависимость площади паттерна от времени нагрева при толщинах слоев 400 и 700 мкм. Сверху: высота паттерна по сравнению с его диаметром (реальный масштаб); снизу: изображения паттерна для обеих толщин слоев (вид сбоку); вертикальный масштаб изображений увлечен в два раза по отношению к исходным изображениям.

На рисунке 3.23. показана скорость частиц, увлеченных обратным придонным потоком жидкости в сторону нагревателя. Направление от центра нагревателя к стенке ячейки бралось за положительное направление оси r . Максимальные значения скорости достигаются вблизи границы растущего

паттерна. Это связано с увеличением градиента температуры вблизи границы по сравнению с периферией и, как вследствие, увлечением скорости потока.

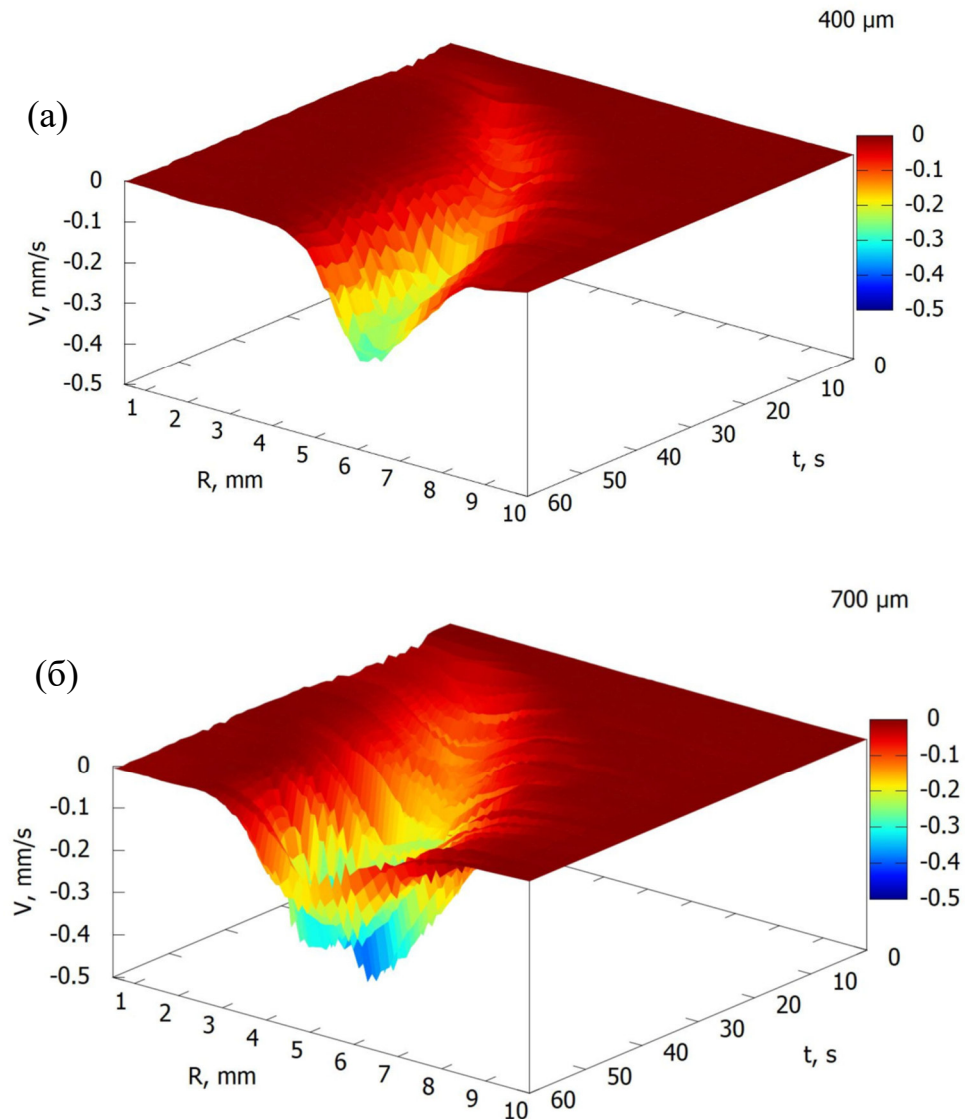


Рисунок 3.23. Скорость частиц в направлении нагревателя в слоях (а) 400 и (б)700 мкм.

Интересно, что значение максимальной скорости частиц увеличивается с увеличением времени нагрева и площади паттерна. Этот эффект вызван двумя механизмами: увеличением разности температур между краем кластера и стенкой, рисунок 3.24, что приводит к увеличению скорости, и образованием небольшой кольцеобразной зоны вблизи границы паттерна, которая в итоге становится относительно свободной от частиц, позволяя частицам свободно перемещаться в потоке без столкновения или замедления. Увеличение ширины усреднённого

профиля скорости каждого момента времени в слое 700 мкм (рисунок 3.23 (б)) объясняется тем, что граница паттерна в этом случае имеет асимметричную форму по сравнению со слоем 400 мкм (рисунок 3.23 (а)).

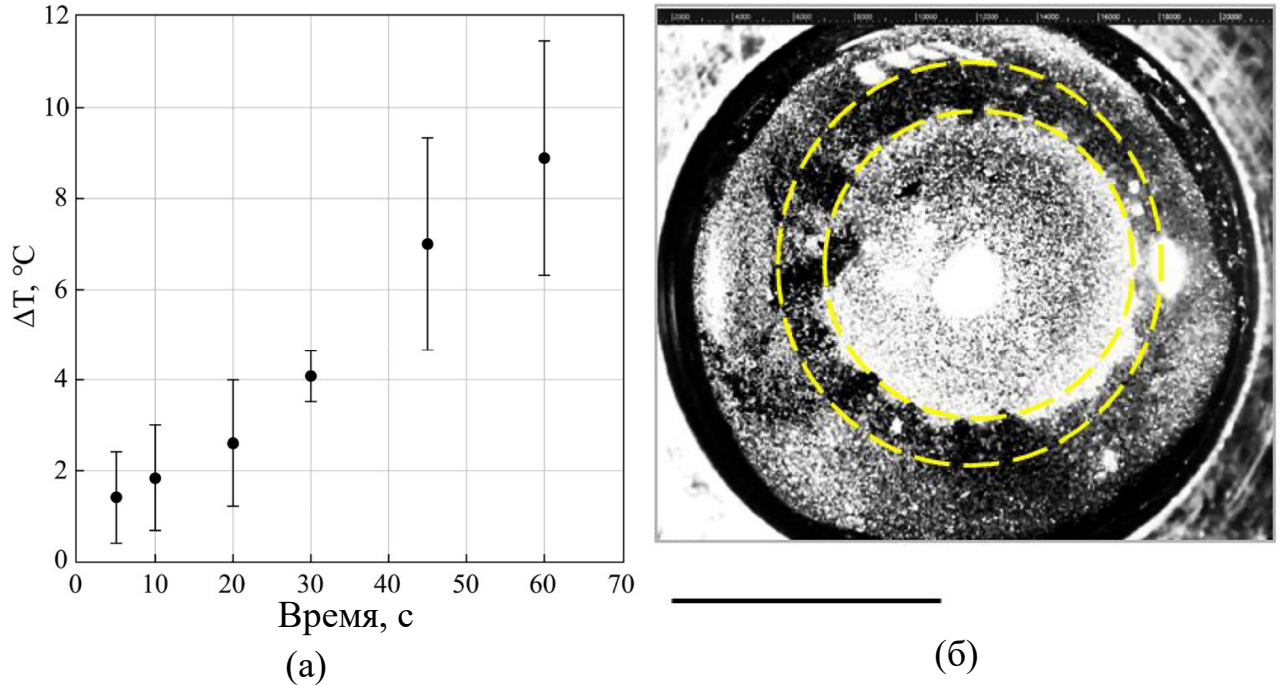


Рисунок 3.24. (а) Эволюция разности температур между краем кластера и стенкой. Снимок процесса сборки кластера в момент времени $t = 24$ с для слоя толщиной 400 мкм. (б) Область, ограниченная двумя кольцами, отмечена пунктирными линиями (масштабный отрезок 10 мм).

3.4.6.2 Результаты моделирования

Результаты численных расчетов позволяют нам продемонстрировать изменение в пространстве и во времени толщины пленки, рисунок 3.25, концентрации частиц, рисунок 3.26, температуры жидкости, рисунок 3.27, и подложки, рисунок 3.28, усредненной скорости, рисунок 3.29, и скорости потока жидкости вблизи подложки, рисунок 3.30, на начальной стадии процесса.

Форма свободной поверхности слоя жидкости. В начальный момент времени свободная поверхность жидкости плоская. С течением времени нагрева поверхность прогибается в области нагревателя (ТК прогиб) и немного приподнимается вблизи стенки, рисунок 3.25. Это происходит по двум причинам: уменьшение поверхностного натяжения в центре нагрева; увеличение интенсивности испарения с ростом температуры. Это предшествует ТК разрыву

пленки, который должен произойти позже по времени. Толщина пленки h уменьшается примерно на 13% в центральной области ячейки за 25с нагрева, когда происходит рост паттерна частиц, рисунок 3.22 (а). Этот рост заканчивается к моменту времени $t = 60$ с, когда площадь паттерна составляет около 80% от максимальной. Затем происходит медленное увеличение площади вплоть до момента $t = 150$ с, когда достигается квазистационарный режим. После этого момента площадь паттерна практически не изменяется.

Моделирование позволяет понять, как ключевые параметры влияют на поведение системы. Рассмотрим влияние плотности теплового потока q , начальной толщины пленки h_0 и наличие или отсутствие испарения ($\alpha_e = 0$). Когда q уменьшается в 2 раза, толщина слоя в центре ячейки становится больше на 0.05 мм при $t = 25$ с, рисунок 3.25. В этом случае значение h уменьшается примерно на 0.025 мм вблизи стенки ячейки. Таким образом, уменьшение q приводит к уменьшению кривизны поверхности и ТК истончение жидкой пленки становится менее выраженным. При меньшем значении h_0 модель предсказывает более глубокий ТК прогиб (кривизна поверхности увеличивается с уменьшением h_0), поскольку жидкость прогревается быстрее и градиент температуры жидкости в этом случае выше. Это приводит к увеличению градиента поверхностного натяжения, что влияет на форму мениска.

При $q < 0$ (режим охлаждения), поверхность жидкости становится выпуклой, поскольку градиент температуры жидкости меняет направление (эффект Хершея). Наличие или отсутствие испарения не приводит к существенным различиям в форме поверхности пленки.

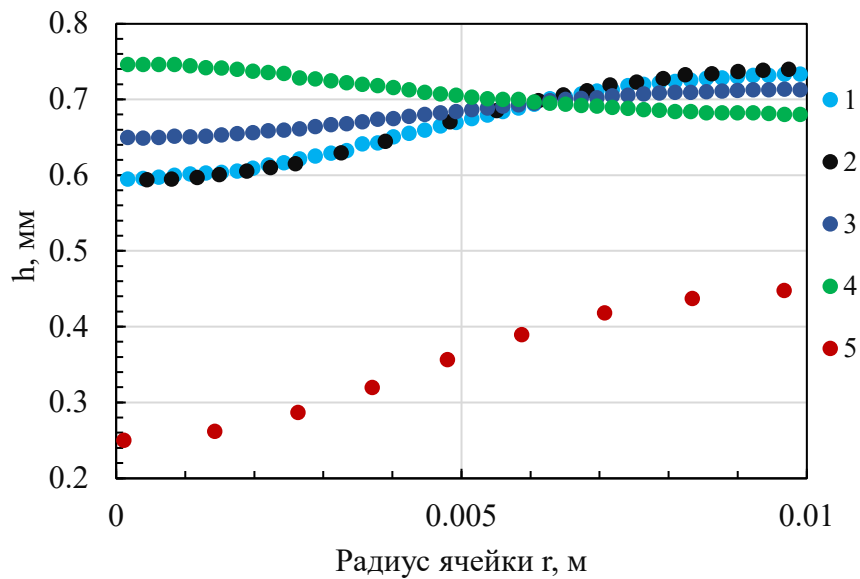


Рисунок 3.25. Результаты моделирования формы свободной поверхности жидкости в момент $t = 25$ с для разных параметров (1) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м²; (2) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м², $\alpha_e = 0$; (3) $h_0 = 700$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (4) $h_0 = 700$ мкм, $q = -0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (5) $h_0 = 400$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м².

Изменение объемной доли частиц в паттерне. Уменьшение объема жидкости в зоне нагревателя и перенос его потоком приводит к росту объемной доли частиц φ , рисунок 3.26. За относительно короткий промежуток времени значение φ выросло почти на порядок, по сравнению с φ_0 в центральной области ячейки, рисунок 3.26. В силу большого значения концентрационного числа Пекле $Pe_D = U_{max}R_{in}/D \approx 10^9$, где характерная скорость $U_w = 1$ мм/с согласно экспериментальными измерениям, конвективный перенос масс преобладает над диффузией. Диффузионное слагаемое в уравнении (3.13) учитывается из-за соображений вычислительной устойчивости.

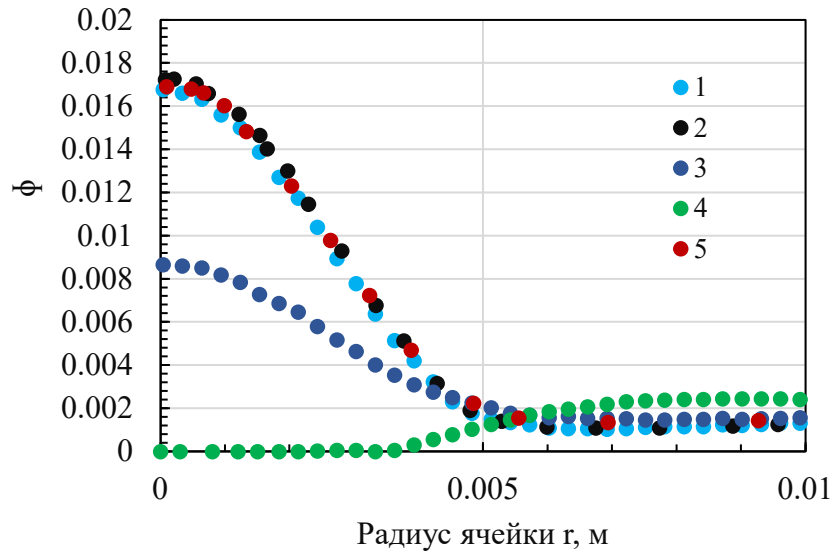


Рисунок 3.26. Результаты моделирования пространственной зависимости в момент времени $t = 25$ с для различных значений параметров (1) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м²; (2) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м², $\alpha_e = 0$; (3) $h_0 = 700$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (4) $h_0 = 700$ мкм, $q = -0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (5) $h_0 = 400$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м².

При условии $\alpha_e = 0$ объемная доля частиц в центре ячейки в момент $t = 25$ с примерно на 3% выше, рисунок 3.26. Это может быть связано с тем, что испарение противодействует переносу твердого вещества к нагревателю, влияя на поток жидкости, рисунок 3.30. Уменьшение плотности теплового потока приводит к уменьшению в области $r = 0$, поскольку скорость потока жидкости зависит от q . В режиме охлаждения ($q < 0$) объемная доля частиц уменьшается вблизи стержня, потому что поток жидкости меняет направление, рисунок 3.26. В случае $h_0 = 700$ мкм модель предсказывает движение частиц к стенке ячейки в режиме охлаждения для заданного значения параметра q . Это качественно согласуется с результатом предыдущего эксперимента для $h_0 = 400$ мкм при более низком значении q , рисунок 3.23 (а, б). Уменьшение начальной толщины пленки с 700 до 400 мкм при постоянном q приводит к увеличению ϕ примерно в два раза из-за увеличения потока жидкости.

Температура жидкости и подложки увеличивается со временем, и это увеличение особенно интенсивно в зоне нагревателя, рисунок 3.27(а) и 3.28 (а). За рассматриваемый промежуток времени температура подложки T_s в области

нагревательного элемента увеличилась на 12 К. Напротив, вблизи стенки ячейки температура T_s практически не изменилась. Это связано с большим временем релаксации тепла в подложке, $t_d = \pi R_{in}^2 / \alpha_s = 819$ с, где α_s – температуропроводность, $\alpha_s = k_s / c_s \rho_s, \text{ м}^2 / \text{с}$.

Кроме того, происходит постоянная передача тепла от дна ячейки (подложки) к жидкости, так как $T_s > T_l$ для любого значения r при $t > 0$. Тепловое число Пекле $Pe_T = U_{max} R_{in} / \alpha_s \approx 1.6$, Максимальное значение средней скорости взято из результатов наших расчетов, $u_{max} \approx 10^{-5}$ м/с. Такое значение числа Пекле указывает на то, что тепловая диффузия и конвекция одинаково важны для распределения тепла. За это время нагрева ($t = 25$ с) температура жидкости в центральной части ячейки повышается примерно на 1.7 К. Вблизи стенки T_l уменьшается примерно на 0.7 К. Это связано с испарением, поскольку молекулы с наибольшей кинетической энергией покидают поверхность жидкости и переходят в паровую фазу. В этот период времени конвекция и тепловая диффузия еще не успевают компенсировать это охлаждение. Разность температур на противоположных границах расчетной области $\Delta T_l = 2.4$ К. Таким образом, на возникновение течения влияет не только отклонение свободной поверхности пленки от равновесной формы, но и градиент поверхностного натяжения, возникающий из-за неоднородности температуры T_l .

Модель предсказывает, что испарение приводит к снижению температуры жидкости примерно на 1 К, рисунок 3.27 (б). Однако это не оказывает заметного влияния на температуру подложки, рисунок 3.28 (б). Уменьшение значения q приводит к снижению температуры подложки и жидкости. Отрицательное значение плотности теплового потока изменяет направление градиента температур T_s и T_l . Толщина пленки h_0 влияет на температуру T_l , усредненную по толщине слоя жидкости. Чем тоньше слой жидкости, тем сильнее и быстрее он нагревается, рисунок 3.27 (б).

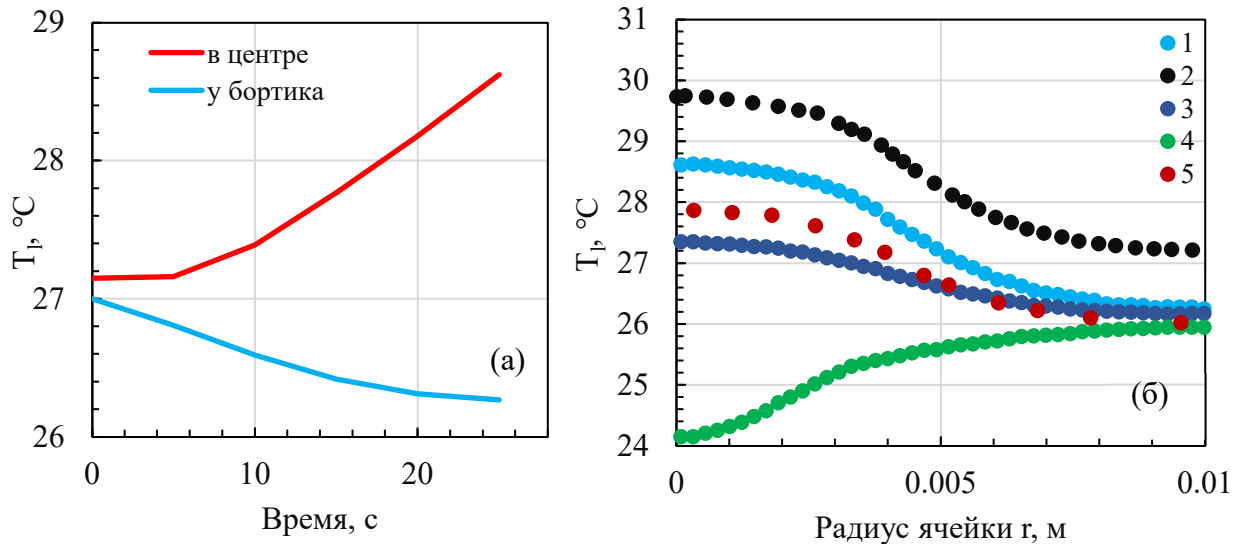


Рисунок 3.27. Результаты моделирования (а) пространственно-временной эволюции температуры жидкости и (б) пространственной зависимости T_l в момент $t = 25$ с для различных значений параметров: параметров (1) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м²; (2) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м², $\alpha_\epsilon = 0$; (3) $h_0 = 700$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (4) $h_0 = 700$ мкм, $q = -0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (5) $h_0 = 400$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м².

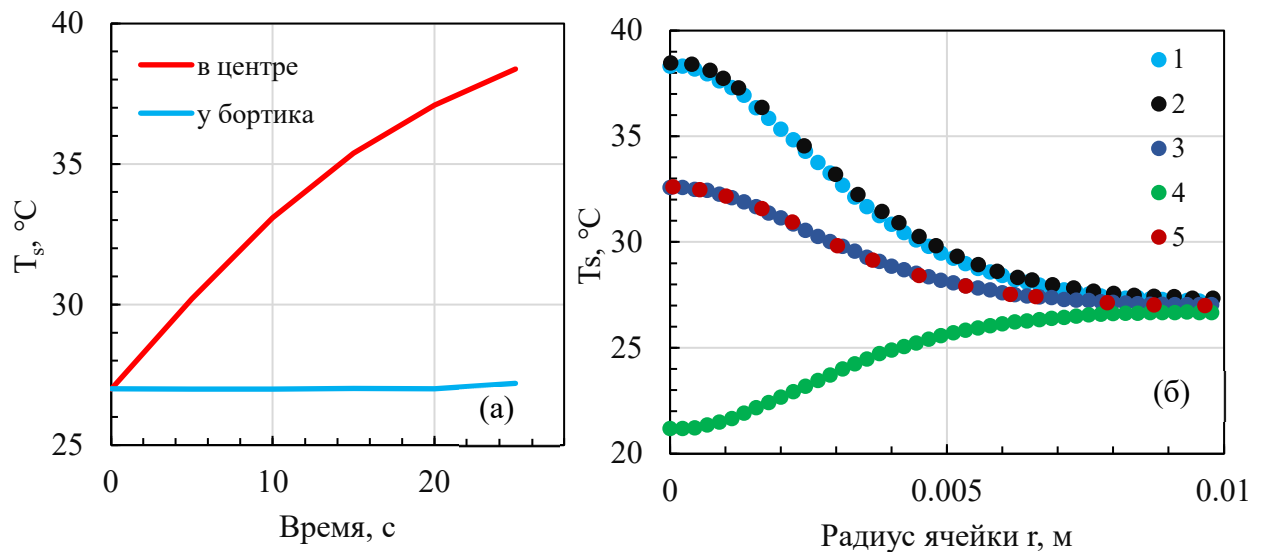


Рисунок 3.28. Результаты моделирования (а) пространственно-временной эволюции температуры жидкости и (б) пространственной зависимости T_s в момент времени $t = 25$ с для различных значений параметров: (1) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м²; (2) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м², $\alpha_\epsilon = 0$; (3) $h_0 = 700$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (4) $h_0 = 700$ мкм, $q = -0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (5) $h_0 = 400$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м².

Модель предсказывает, что температура T_s не зависит от параметра h_0 , рисунок 3.28(б). Радиальная скорость потока u , усредненная по толщине слоя

жидкости, увеличивается от 0 до 10^{-5} м/с за рассматриваемый интервал времени. Положительный знак скорости указывает на то, что перенос жидкости происходит от центра к стенке ячейки. Это связано с действием капиллярных сил и изменением равновесной формы пленки, при возникновении градиента поверхностного натяжения. Вследствие повышения температуры значение γ уменьшается в центральной части ячейки. Таким образом, термокапиллярный поток жидкости вдоль свободной поверхности будет направлен от центра к стенке ячейки, т. е. к области с более высоким значением поверхностного натяжения. Вблизи подложки поток жидкости направлен к центральной области ($U_w < 0$), где он переносит частицы. Наибольшие значения u и U_w на графиках, рисунок 3.29 и 3.30, наблюдаются в области $r \approx 4$ мм, где начинается относительно резкое падение температуры T_l в направлении стенки. Пиковая скорость составляет $U_w \approx -0.4$ мм/с, что соответствует экспериментальным результатам, рисунки 3.31(а). На рисунке 3.31(а) показана скорость частиц, U_w , увлеченных обратным придонным потоком жидкости в сторону нагревателя и от нагревателя, рисунок 3.32(а), для эксперимента и расчета, можно заметить качественную и количественную корреляцию между ними. Также наблюдается согласие между экспериментом и расчетом для радиальных распределений температуры подложки, рисунок 3.31 (б) и 3.32 (б).

Уменьшение плотности теплового потока приводит к уменьшению модуля скорости потока жидкости, рисунок 3.29 и 3.30. Направление потока инвертируется при изменении знака q . Уменьшение h_0 при постоянном q приводит к увеличению модуля скорости потока из-за более быстрого прогрева слоя жидкости. Испарение способствует уменьшению $|u|$ и $|U_w|$ примерно на 14% и 9%, соответственно. Скорее всего, испарение увеличивает капиллярный поток, который противодействует потоку Марангони. Однако, в то же время, ТК поток преобладает над компенсационным потоком. Тем не менее, испарение оказывает влияние на систему, поэтому данный контролируемый метод сборки частиц в паттерне можно рассматривать как один из гибридных методов испарительной литографии. В

отсутствие испарения данный метод будет рассматриваться как термокапиллярная сборка частиц. Полученные численные результаты находятся в качественном согласии с результатами проведенных экспериментов.

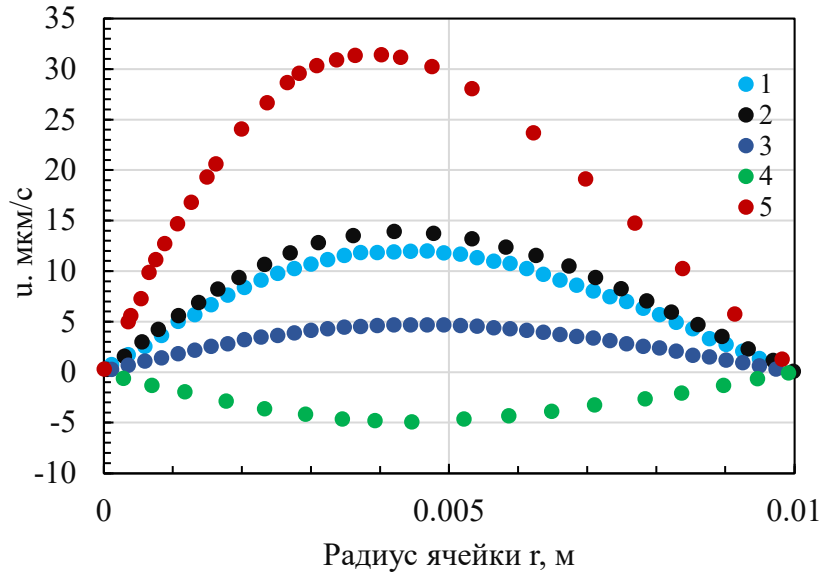


Рисунок 3.29. Результаты моделирования усредненной по толщине слоя жидкости в момент времени $t = 25$ с для различных значений параметров: (1) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м²; (2) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м², $\alpha_e = 0$; (3) $h_0 = 700$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (4) $h_0 = 700$ мкм, $q = -0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (5) $h_0 = 400$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м².

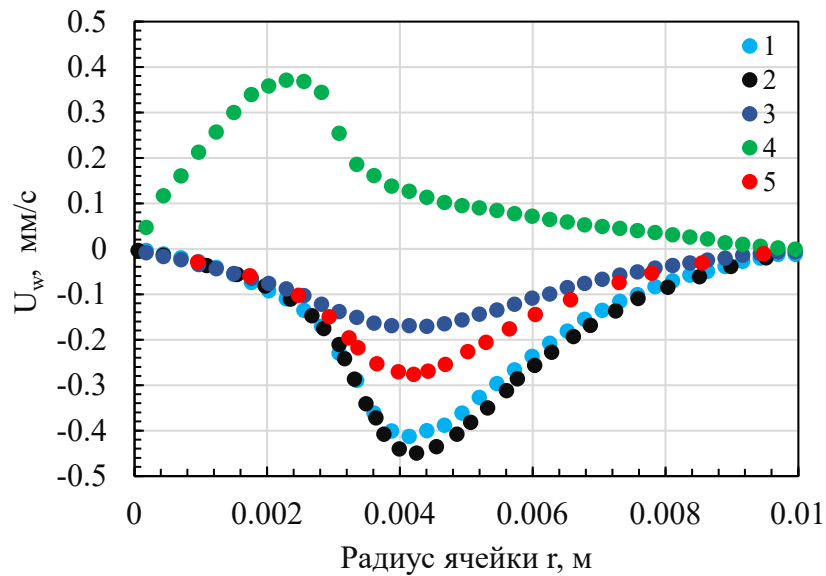


Рисунок 3.30. Результаты моделирования зависимости U_w в момент $t = 25$ с для различных значений параметров: (1) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м²; (2) $h_0 = 700$ мкм, $q = 10^4$ Вт/м², $\alpha_e = 0$; (3) $h_0 = 700$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (4) $h_0 = 700$ мкм, $q = -0.5 \cdot 10^4$ Вт/м²; (5) $h_0 = 400$ мкм, $q = 0.5 \cdot 10^4$ Вт/м².

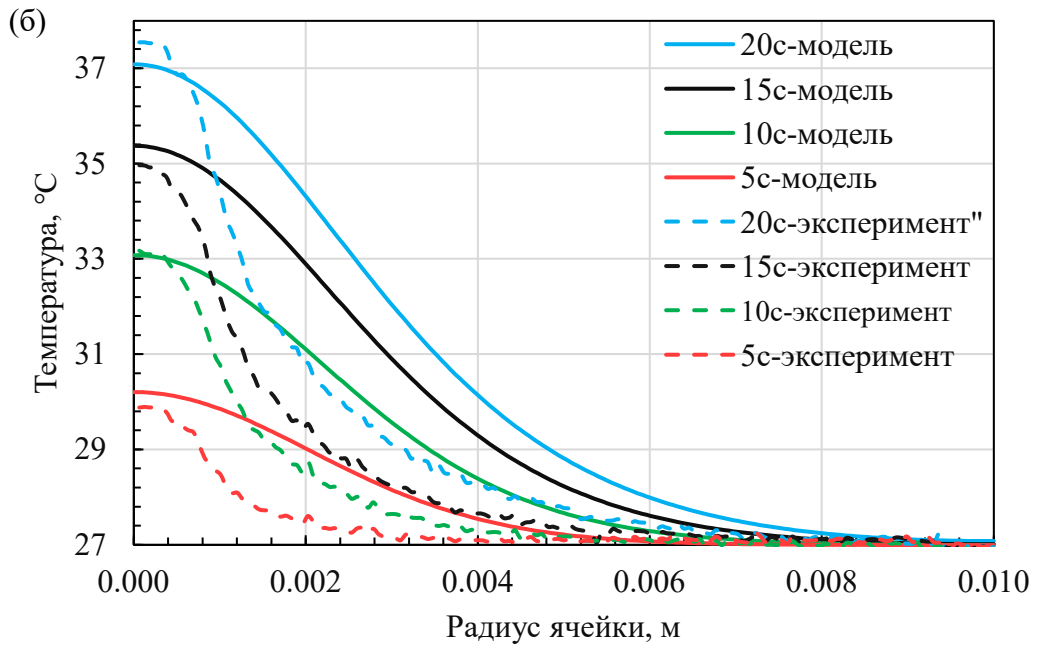
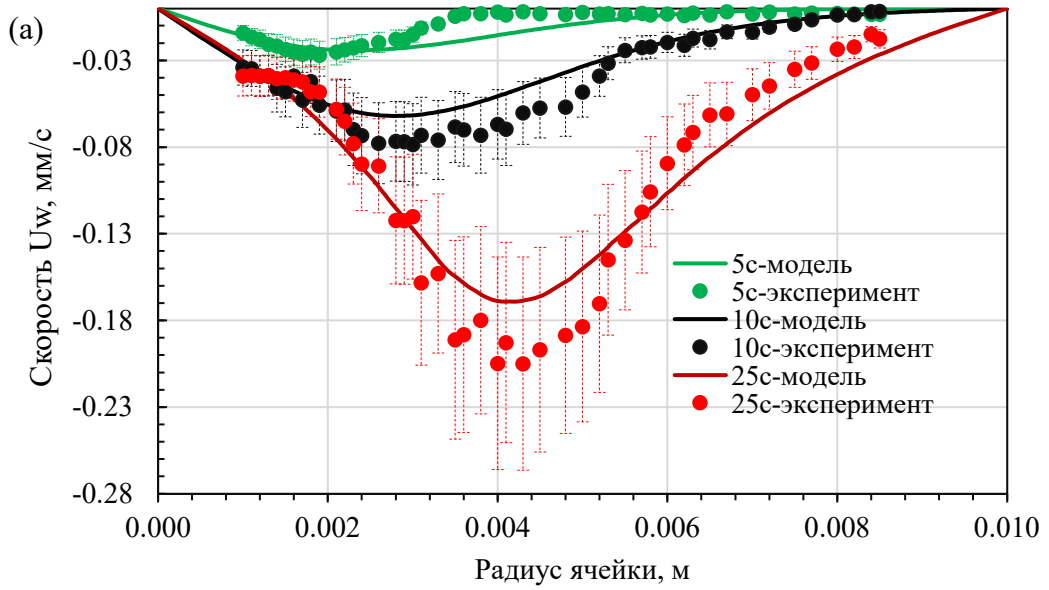


Рисунок 3.31. (а) Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) скоростей частиц U_w , увлеченных придонным потоком жидкости в сторону нагревателя в слое 700 мкм. (б) Сравнение экспериментальных (пунктирные линии) и расчетных (линии) радиальных распределений температуры подложки T_s при локальном нагреве.

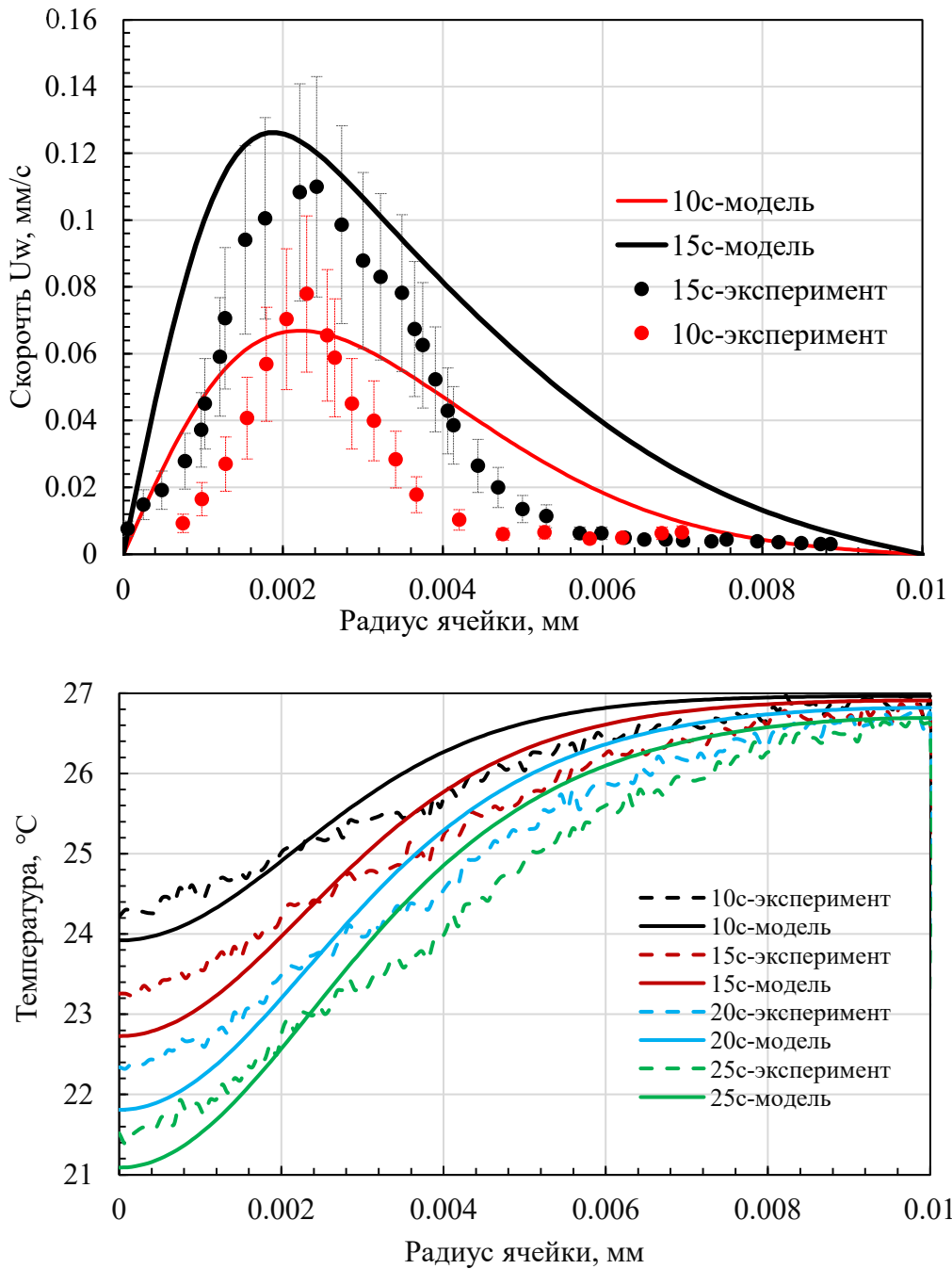


Рисунок 3.32. (а) Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) скоростей частиц U_w , увлеченных придонным потоком жидкости в сторону нагревателя в слое 700 мкм для модели и в слое 600 мкм для эксперимента. (б) Сравнение экспериментальных (пунктирные линии) и расчетных (линии) радиальных распределений температуры T_s при локальном охлаждении.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

В данной главе экспериментально и с помощью численного моделирования изучен механизм и получены основные закономерности динамического манипулирования микрочастицами в тонких слоях испаряющейся и малолетучей жидкостях посредством локального нагрева и охлаждения. Динамическое управление частицами микронных размеров основано на управлении потоками Марангони в слое жидкости путем контроля тепловым потоком в слое с помощью точечного источника и стока тепла, что позволяет гибко изменять направление потока жидкости. Такой подход значительно расширяет возможности эффекта Марангони для динамического управления частицами в потоке и управления результирующей конфигурацией паттерна на твердой подложке, что дает преимущества по сравнению с ранее предложенными тепловыми методами [80, 82, 84, 86].

Результаты исследования показали, что в режиме нагрева (при осесимметричном тепловом градиенте) микрочастицы собираются в нагреваемой зоне в виде кругового паттерна, конечная площадь которого увеличивается с увеличением числа частиц и уменьшается с увеличением толщины слоя жидкости. Последнее связано с тем, что частицы, поднимаемые восходящими ТК потоками в толстых слоях, создают многослойную упаковку. Характерное время формирования конечного паттерна не зависит от количества микрочастиц. Полученные закономерности характерны для монодисперсных сферических микрочастиц и полидисперсных микрочастиц неправильной формы, а также летучей и нелетучей жидкостей. Влияние толщины слоя на характерное время создания конечного паттерна обнаружено для моночастиц 50 мкм – время увеличивается с толщиной слоя.

В режиме охлаждения частицы перемещаются от теплостока к теплой периферии, в результате чего охлаждаемая область очищается от частиц. Эта площадь уменьшается с увеличением количества частиц, но зависимость от

толщины слоя неоднозначна. Характерное время уменьшается с увеличением количества частиц и незначительно увеличивается с толщиной слоя.

Разработана математическая модель, основанная на приближении тонкого слоя (приближении смазки). Модель позволяет описать пространственно-временную эволюцию толщины жидкого слоя, концентрации частиц, температуры жидкости и подложки, а также скорости потока вблизи подложки. Полученные численные результаты качественно и количественно согласуются с результатами экспериментов. Модель показывает, что неоднородное испарение замедляет ТК поток, переносящий частицы к нагревателю вдоль подложки. Это может быть связано с конкуренцией между капиллярным потоком и потоком Марангони. Прделанная работа позволила сформулировать вывод о влиянии теплового потока от нагревателя на геометрию паттерна по двум причинам. Во-первых, скорость потока Марангони зависит от градиента температуры. Во-вторых, уменьшение толщины пленки вблизи нагревателя зависит от температуры.

Отличительной особенностью предлагаемого способа является возможность обратимого управления и преобразования паттерна путем изменения знака температурного градиента по любым требованиям. В этом случае, помимо кругового паттерна или очистки поверхности от частиц, можно создать кольцеобразную конфигурацию. Также стоит обратить внимание, что установка толщины слоя жидкости-носителя позволяет контролировать архитектуру конечного паттерна путем создания одно- или многослойных структур, за счет действия капиллярных сил в тонких слоях и восходящих термокапиллярных сил в толстых слоях. Предлагаемый метод имеет такие преимущества, как простота реализации и гибкость, и может использоваться для создания широкого разнообразия конфигураций динамических паттернов с использованием частиц различных физико-химических свойств и форм носителей среды, а также за счет понижения ее температуры открывает большие перспективы для применения предлагаемого метода в биологических исследованиях и медицине, где важно не разрушать термически живые объекты.

ГЛАВА 4. ДИНАМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ МИКРОЧАСТИЦАМИ ПОЛИСТИРОЛА В РЕЖИМЕ НАГРЕВ-ОХЛАЖДЕНИЯ

4.1 Механизм создания кольцевых паттернов

Метод создания кольцеобразного (кольцевого) паттерна частиц на твердой подложке заключается в управлении градиентом температуры в слое путем контроля (подстройки) мощности и полярности напряжения, подаваемого на элемент Пельтье. На первом этапе происходит формирование внутренней границы (контура) кольца путем включения элемента Пельтье в режим охлаждения. При этом температура медного стержня снижается. Из-за локального охлаждения градиент температуры в слое положительный, $dT/dr > 0$, что создает отрицательный градиент поверхностного натяжения, $d\gamma/dr < 0$, следовательно, возникает радиально-направленный ТК поток вдоль свободной поверхности слоя. В результате поверхностные слои жидкости перемещаются в область теплостока повышая там уровень жидкости, рисунок 4.1(а). Капиллярное давление под поверхностью увеличивается и заставляет жидкость стекать вдоль подложки от теплостока к бортику ячейки. Осажденные на подложке частицы испытывают действие силы Стокса, вызванной вязким трением жидкости и переносятся к относительно теплой периферии (см. п. 3.1). В результате охлаждаемая поверхность освобождается от частиц, рисунок 4.1(а).

Для демонстрации формирования внутренней границы кольцевого паттерна на рисунке 4.2(а) показаны эволюции $S_{in}(t)$ и перепада температуры $\Delta T(t) = T(t) - T_0$, полученные при мощности элемент Пельтье $W = 5\text{Вт}$ (в режиме охлаждения) и времени охлаждения $\tau = 10\text{ с}$. Через 10 с охлаждения элемент Пельтье переключали в режим нагрева. На рисунке 4.2(б) показаны радиальные градиенты температуры dT/dr , соответствующие моментам времени $t = 14, 17$ и 24 с .

Как видно из рисунка 4.2, внутренняя область растет не только на стадии охлаждения, но и в течение первых нескольких секунд нагрева.

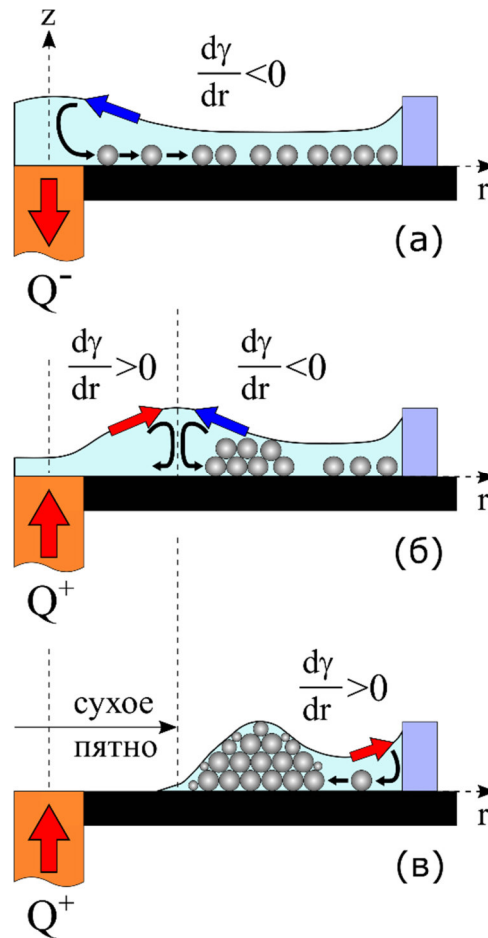


Рисунок 4.1. Схематическое изображение образования кольцеобразных паттернов. (а) Режим охлаждения (тепло откачивается через медный стержень) - отрицательный градиент поверхностного натяжения перемещает жидкость к центру, частицы движутся от центра к стенке. (б) Режим нагрева - конкуренция между отрицательным и положительным градиентами поверхностного натяжения, что создает противовращающиеся ТК вихри. (в) Появление сухого пятна в центральной области ячейки вследствие ТК растекания и испарения жидкости, и формирование внешней границы кольцевого осадка вследствие положительного градиента поверхностного натяжения.

Причина этого эффекта заключается в следующем. После завершения стадии охлаждения полярность напряжения на элементе Пельтье меняется, но из-за инерционности процесса теплообмена температура стержня продолжает незначительно снижаться еще 2 – 3 с и достигает минимального значения $\Delta T \approx -7^\circ\text{C}$ для заданной мощности $W = 5$ Вт (рисунок 4.2 (а), точка А).

Это поддерживает отрицательный градиент поверхностного натяжения, $d\gamma/dr < 0$, ответственный за перенос частиц от центра и рост S_{in} (рисунок 4.2 (а)). Затем в процессе нагрева температура нагревателя повышается и достигает значения T_0 , т. е. $\Delta T = 0$ при $t = 17$ с (рисунок 4.2 (а), точка В). В результате в зоне, простирающейся от центра нагревателя до расстояния $r \cong 1.7$ мм, устанавливается локальный градиент температуры $dT/dr < 0$ (рисунок 4.2 (б), вставка). В зоне нагрева поверхностное натяжение уменьшается, что приводит к положительному градиенту $d\gamma/dr > 0$. Как результат, направление вращения ТК вихря изменяется и появляется вогнутая ТК деформация поверхности слоя. В то же время, на периферии положительный градиент $dT/dr > 0$ все еще существует (рисунок 4.2 (б)), поэтому частицы продолжают удаляться от центра, увеличивая площадь S_{in} . Для случая, изображенного на рисунке 4.2, положительный градиент $dT/dr > 0$ сохраняется у стенки ячейки довольно долго, пока температура нагревателя не поднимется до $\Delta T \approx 15^\circ\text{C}$. Такая инерция в изменении знака теплового градиента объясняется большим тепловым сопротивлением на границе между стержнем ($k_c = 400$ Вт/(м·К) - теплопроводность медного стержня) и стеклянной подложкой ($k_s = 0.748$ Вт/(м·К)), что задерживает тепловой поток в стеклянную подложку. Поэтому теплопередача от поверхности нагревателя в начале нагрева поддерживается в основном за счет конвективной теплопереноса в жидкости. Более того, тепловая диффузия в стеклянной подложке является очень длительным процессом, время диффузионной релаксации $t_d = R_{in}^2/\alpha_s = 250$ с.

Таким образом, в слое существуют два противоположных конвективных потока, движимых градиентами поверхностного натяжения с противоположными знаками (рисунок 4.1 (б)), пока градиент температуры не достигнет отрицательного значения, $dT/dr < 0$, во всем слое жидкости. В рассматриваемом случае это соответствует моменту времени $t = 24$ с (рисунок 4.2 (б)). В этот момент направленный наружу поток жидкости и, следовательно, движение частиц прекращается, а внутренняя область, S_{in} , достигает своего максимального значения, рисунок 4.2 (а) (точка С). Далее во всем слое развивается только $d\gamma/dr >$

0, что приводит к направленному внутрь донному потоку, который переносит частицы в сторону нагревателя. Этот процесс вызывает уменьшение внутренней области, S_{in} (рисунок 4.2 (а), 4.4 (б) и 4.6 (б)), а в некоторых случаях разрушает ее контур (рисунок 4.5 (а)). В то же время во внутренней области, благодаря одновременному ТК распространению и испарению жидкости, возникает и расширяется сухое пятно (рисунок 4.1 (в)). Это препятствует дальнейшему направленному внутрь переносу частиц из-за заземления линии контакта жидкость/твердое тело. В результате внутренний контур кольцевого паттерна достигает постоянного значения (рисунок 4.2 (а), 4.4 (б) и 4.6 (б)).

Формирование внешней границы кольцевого осадка происходит благодаря действию $dy/dr > 0$, которое создает поток, переносящий оставшиеся частицы с периферии подложки к паттерну. После полного испарения изопропанола на стеклянной подложке образуется окончательный сухой кольцевой паттерн (осадок). Однако в относительно толстых слоях возможна множественная трансформация конфигурации паттерна. На рисунке 4.3 показано изменение конфигурации сборки частиц ($h = 450$ мкм и $N = 57 \cdot 10^3$) в режиме охлаждение-нагрев-охлаждение, что позволяет переносить частицы из центра ячейки, собирать частицы в круговой паттерне и, наконец, создавать кольцеобразную сборку. согласно приложенному температурному профилю в слое (Рисунок 4.3 (б)).

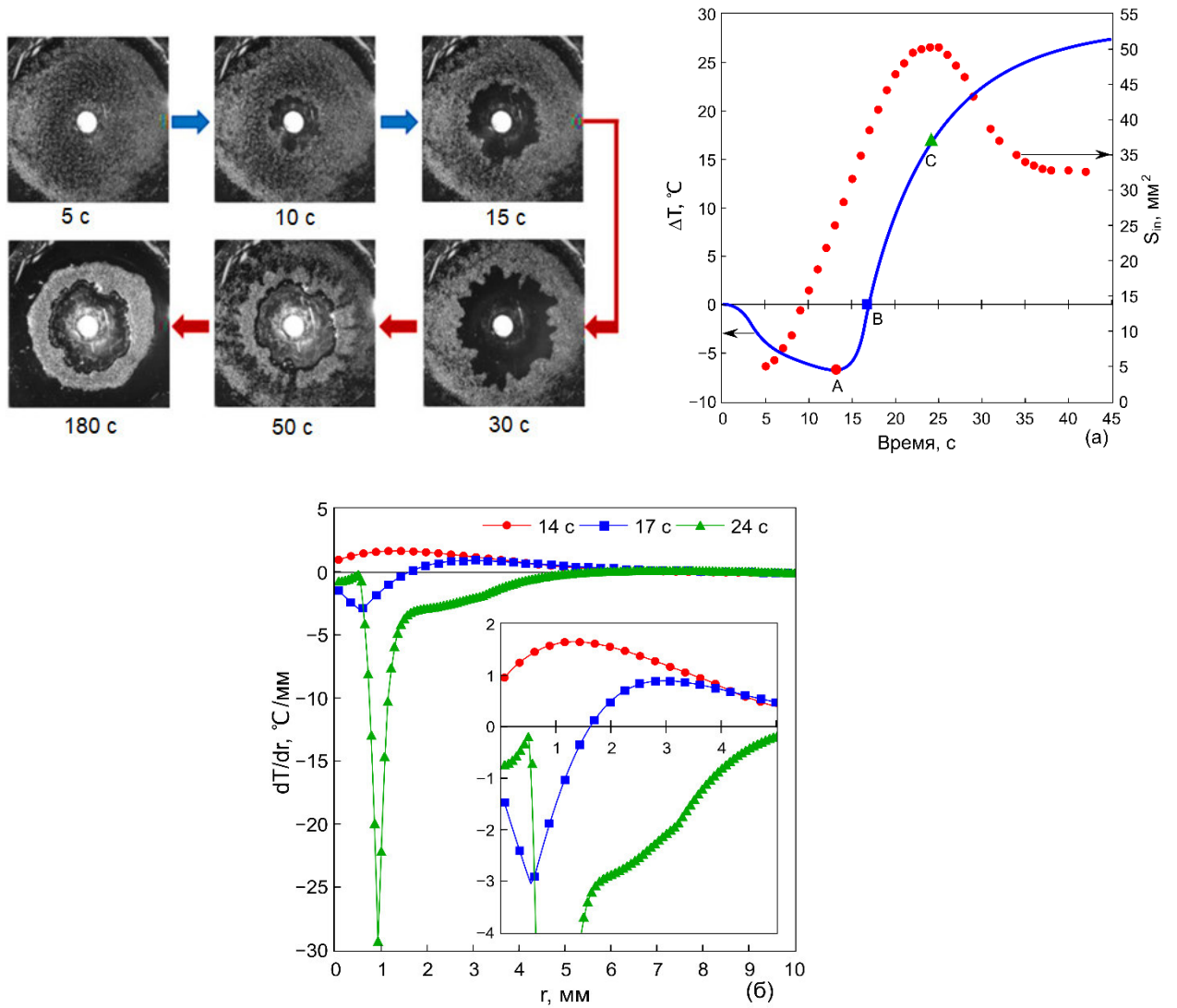


Рисунок 4.2. (а) Динамическое управление частицами путем последовательного охлаждения и нагрева слоя жидкости (частицы PS диаметром 50 мкм в изопропанолe, $h = 200$ мкм, $N = 43 \cdot 10^3$). Кадры (5–15 с) – стадия охлаждения; (30 – 180 с) – стадия нагрева. Стрелки показывают направление процесс (слева) и эволюция внутренней области кольцевого паттерна (символы круга), и изменение температуры на медном стержне относительно температуры окружающей среды (сплошная линия) (справа). (б) Радиальные градиенты температуры в три различных момента времени 14, 17 и 24 с.

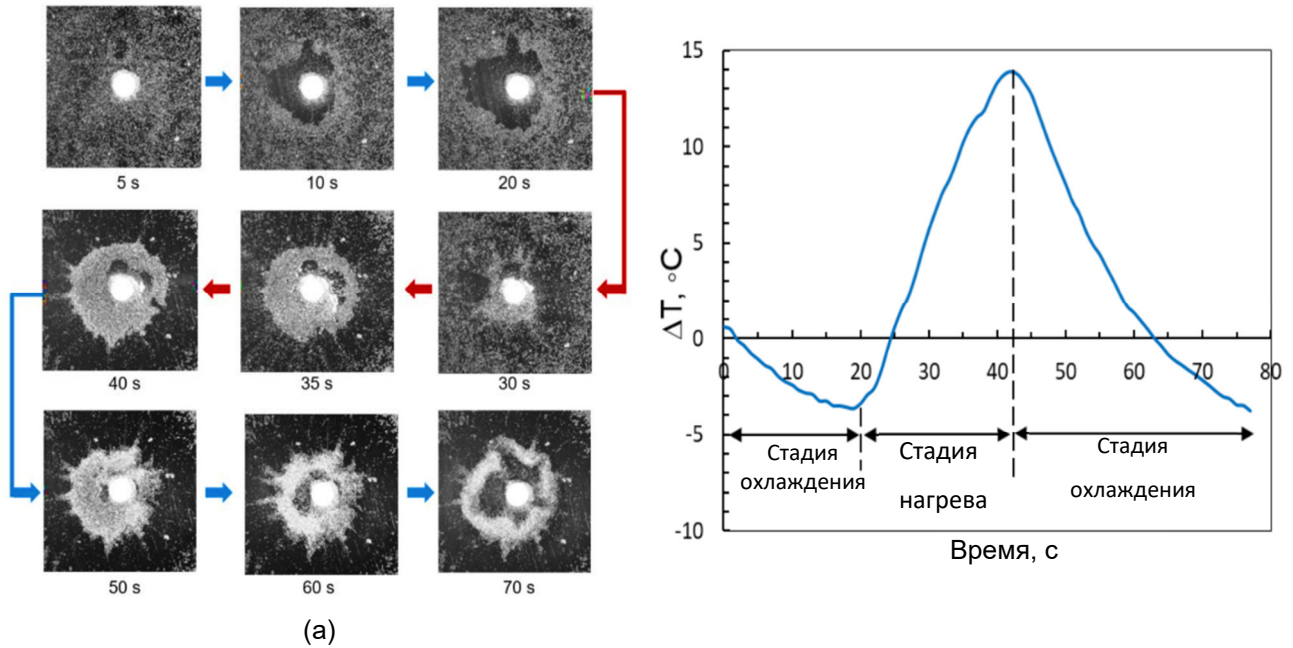


Рисунок 4.3. Многократные преобразования паттерна путем последовательного охлаждения, нагрева и охлаждения слоя жидкости (частицы полистирола диаметром 50 мкм в изопропанолe, $h = 450$ мкм, $N = 57 \cdot 10^3$). Кадры (5–20 с) – стадия охлаждения; (30–40 с) – стадия нагрева; (50 – 70 с) – стадия охлаждения. Стрелки показывают направление процесса динамического манипулирования частицами. (б) Изменение ΔT , приложенных к слою жидкости, путем переключения полярности источника питания ($W_1 = 1.2$ Вт).

4.2 Влияние мощности охлаждения и промежутков времени охлаждения на размер кольцевого паттерна

На рисунке 4.4(а) показана площадь кольцевого паттерна, S_r , и перепад температуры на теплостоке, $\Delta T = T(\tau) - T_0$, в зависимости от времени охлаждения при постоянной мощности охлаждения $W = 1.2$ Вт. На рисунке 4.4(б) показана эволюция внутренней площади, S_{in} , кольцевого паттерна для нескольких значений времени охлаждения при $W = 1.2$ Вт.

С увеличением времени охлаждения площадь кольцевого паттерна, $S_r(\tau)$, уменьшается, но увеличивается его конечная внутренняя площадь, $S_{in}(\tau)$, что свидетельствует о формировании многослойной структуры осаждения частиц. Дальнейшее увеличение τ в течение 15 с (рисунок 4.4(а,б)) оказывается неэффективным: площади как S_r , так и S_{in} изменяются незначительно

относительно предыдущих значений. Это связано с тем, что система приближается к тепловому равновесию, т. е. увеличение времени охлаждения при заданной мощности охлаждения не приводит к существенному снижению температуры на стержне, как это показано на рисунке 4.4 (а) (данные по температуре). Отметим, что наклон линейной части зависимости $S_{in}(t)$ одинаков для всех значений τ (рисунок 4.4 (б)). Изображения кольцевых паттернов, иллюстрирующие влияние длительности процесса охлаждения на геометрические параметры кольца, приведены на рисунке 4.5.

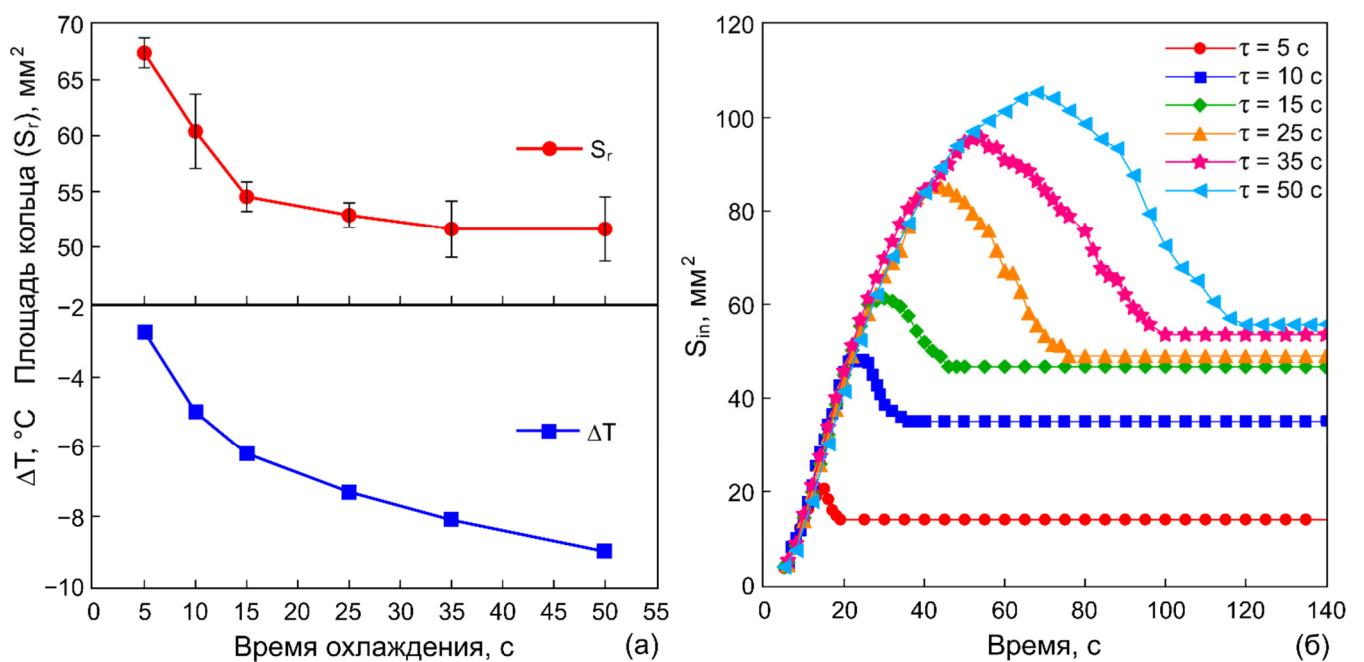


Рисунок 4.4. (а) Площадь кольцевого паттерна и снижение перепада температуры. (б) Эволюция формирования внутренней площади (области, очищенной от частиц) при различных значениях τ : 5, 10, 15, 25, 35 и 50 сек.

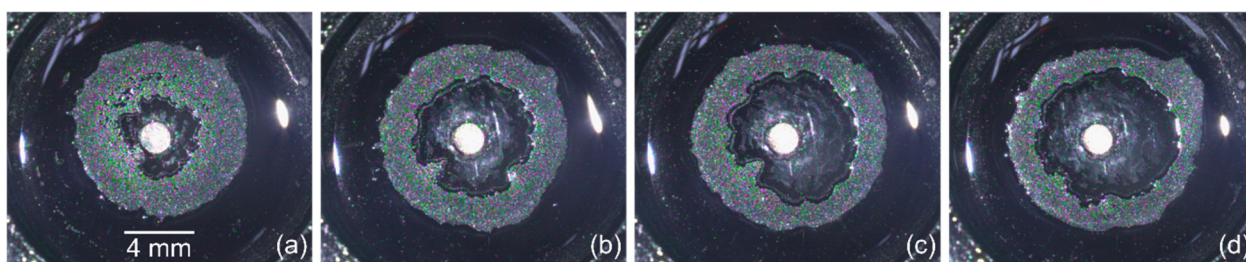


Рисунок 4.5. Изображения (вид сверху) кольцевых паттернов микрочастиц, полученных при разных временах охлаждения, и соответствующие значения ΔT на стержне для $W = 1.2$ Вт: (a) 5 с, -3.1°C ; (b) 10 с, -4.7°C ; (c) 15 с, -6.1°C ; (d) 50 с, -9°C . Масштаб, 4 мм.

На рисунке 4.6(a) показаны S_r и ΔT на теплостоке в зависимости от мощности охлаждения при $\tau = 10$ с, а на рисунке 4.6(б) - эволюция S_{in} для различных мощности при $\tau = 10$ с. В отличие от предыдущего случая, показанного на рисунке 4.4, увеличение мощности охлаждения не приводит к уменьшению S_r , вместо этого площадь изменяется в диапазоне $\Delta S_r \approx 10 \text{ мм}^2$. Интересно, что увеличение мощности охлаждения почти в 3 раза (с 12 до 32 Вт) позволяет снизить температуру всего лишь на 1.5°C .

Таким образом, увеличение мощности охлаждения становится неэффективным после достижения определенной мощности. В то же время S_{in} и скорость роста увеличиваются с ростом W (рисунок 4.6 (б)). Последнее связано с вкладом нагрева в начале этой стадии. При высоких мощностях происходит чрезвычайно быстрый рост температуры на стержне. Для примера можно рассмотреть скорость роста температуры стержня от минимального значения, достигнутого на стадии охлаждения, до значения, при котором прекращается расширение S_{in} (это соответствует ситуации, обозначенной точкой С на рисунке 4.3 (а)): она достигает $0.8^\circ\text{C}/\text{с}$ для $W = 1.2$ Вт и $5.5^\circ\text{C}/\text{с}$ для $W = 32$ Вт. Такой скачок температуры дает скачок значения и знака dy/dr . В результате в центре возникает ТК волна и распространяется по поверхности слоя, увлекая частицы к стенке ячейки и увеличивая внутреннюю площадь.

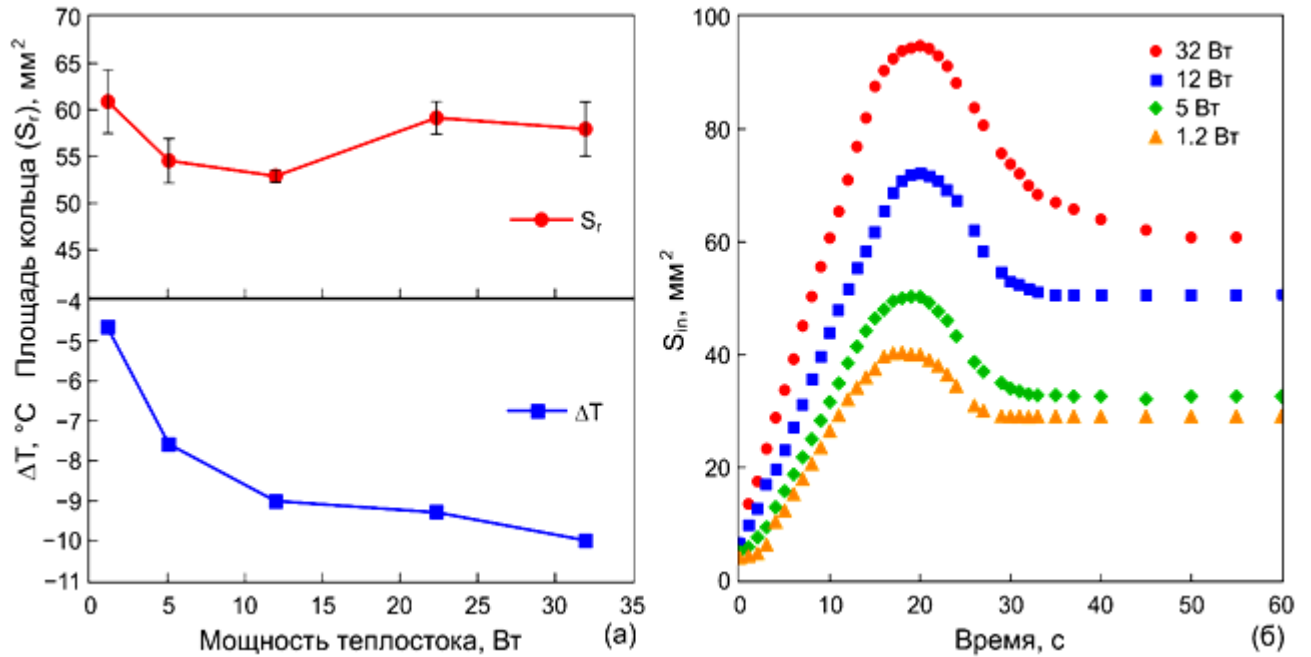


Рисунок 4.6. (а) Площадь кольцевых отложений и снижение температуры на стержне, $\Delta T = T(\tau) - T_0$, в зависимости от мощности охлаждения модуля Пельтье, $\tau = 10$ с. (б) Эволюция формирования внутренней области (области, очищенной от частиц) при различных мощностях W охлаждения элемента Пельтье: 1.2 Вт, 5 Вт, 12 Вт и 32 Вт при $\tau = 10$ с.

4.3 Морфология распределения частиц по ширине кольцевого паттерна

Проанализируем влияние градиентов поверхностного натяжения, которые отвечают за формирование кольцеобразного паттерна, на расположение (распределение) частиц по ширине кольца. Для этого введем параметр $\bar{\sigma} = \sigma / r_{in}$, который представляет собой отношение ширины кольцеобразного паттерна w к его внутреннему радиусу r_{in} . Поскольку внутренняя и внешняя границы месторождения асимметричны, мы оцениваем усредненные значения следующим образом: $r_{in} = \sqrt{S_{in}/\pi}$, а $\sigma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (\sqrt{S_{out}} - \sqrt{S_{in}})$, используя данные S_{in} и S_{out} , рассчитанные путем суммирования количества пикселей (см. методы в главе 2). На рисунке 4.7 представлены зависимости параметра $\bar{\sigma} = \sigma / r_{in}$ от времени охлаждения при $W = 1.2$ Вт (а) и от мощности охлаждения при $\tau = 10$ с (б).

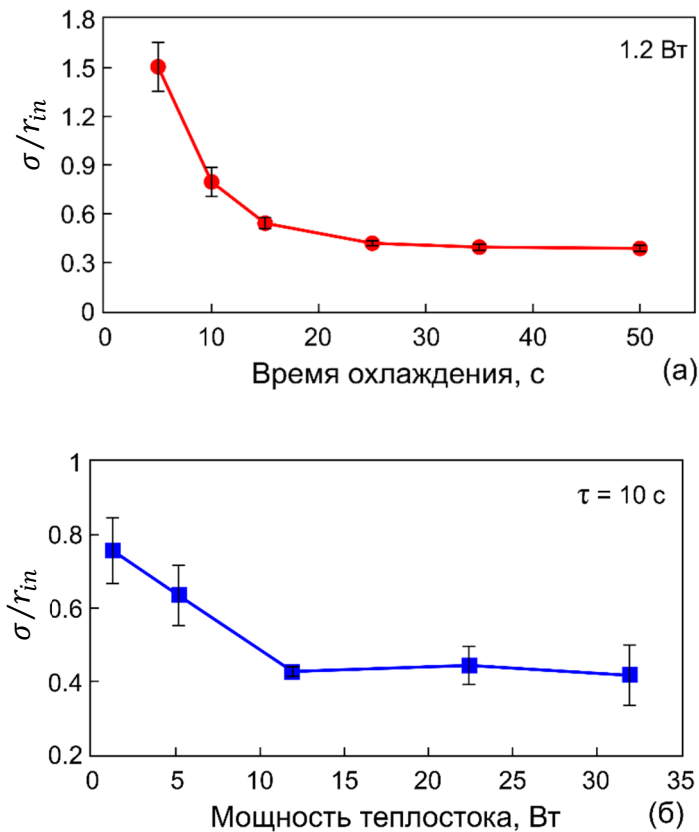


Рисунок 4.7. Отношение ширины кольца к радиусу его внутренней площади в зависимости от времени охлаждения при $W = 1.2$ Вт (а) и W охлаждения модуля Пельтье при $\tau = 10$ с (б).

При снижении температуры на медном стержне $|\Delta T| < 5^\circ \text{C}$ ($\tau = 5$ с, $W = 1.2$ Вт) ширина кольца больше радиуса внутренней площади, $\bar{\sigma} > 1$ (рисунок 4.7 (а, б)). Этот факт означает, что кольцевой паттерн формируется в основном за счет направленного внутрь придонного потока, вызванного положительным градиентом поверхностного натяжения $dy/dr > 0$, т. е. большая часть частиц переносится к паттерну с периферии. Более того, этот поток приводит к разрушению резкой внутренней границы, которая была создана на стадии охлаждения, как видно из рисунка 4.5(а). Очевидно, что преобладание потока, вызванного $dy/dr > 0$, диктует профиль распределения частиц по ширине конечного кольцевого паттерна. На рисунке 4.8 (а) показано SEM-изображение части кольца для $\bar{\sigma} > 1$. Видно, что внешняя граница резкая, а внутренняя - пологая и размазанная. Ближе к внешней границе наблюдается высокая плотность частиц из-за их многослойной упаковки, в то время как вдоль внутренней границы частицы осаждаются в виде монослоя.

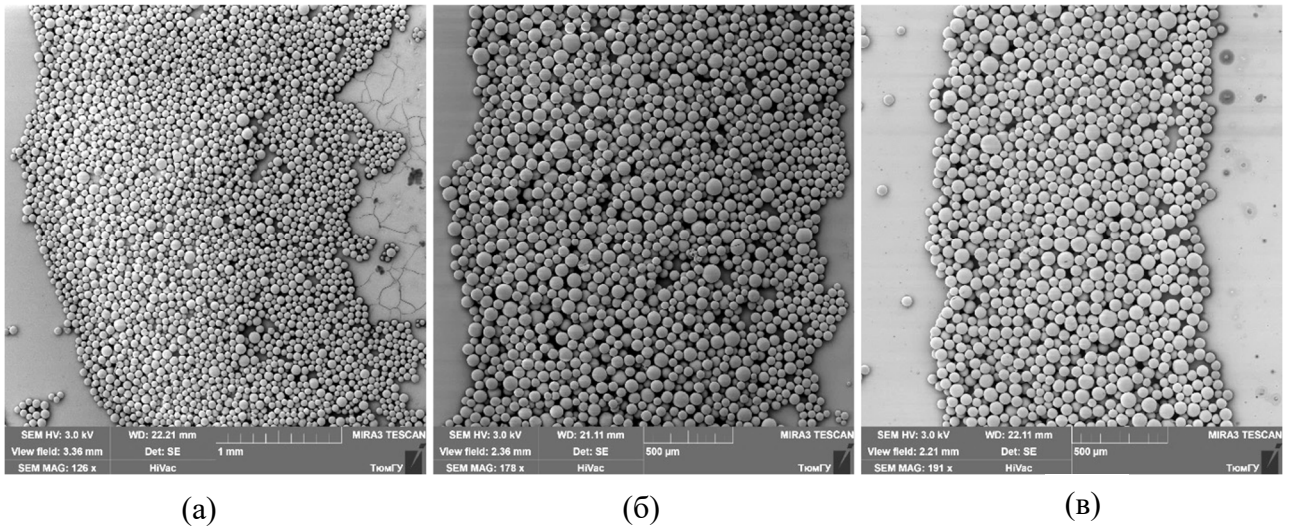


Рисунок 4.8. SEM изображения распределения микрочастиц полистирола (50 мкм) по ширине кольцевого паттерна для значений τ и W : (а) 5 с, 5.2 Вт; (б) 5 с, 12 Вт; (в) 15 с, 32 Вт.

При увеличении времени охлаждения и снижении температуры ширина кольца становится меньше по сравнению с внутренним радиусом, $\bar{\sigma} < 1$ (рисунок 4.7, 4.5 (б, в)). Направленный наружу придонный поток из-за $dy/dr < 0$ (стадия охлаждения) начинает вносить заметный вклад в формирование кольцевого паттерна, что приводит к смещению зоны высокой плотности упаковки частиц в центральную часть кольца (рисунок 4.8 (б)). Для значений временных интервалов охлаждения $\tau > 15$ с или для значений мощности теплостока $W \geq 12$ Вт достигается условие $\bar{\sigma} = \text{const}$ (рисунок 4.7). В этом случае усредненный внутренний радиус кольца достигает максимального значения $r_{in} \approx R_{in}/2$. Кольцевой паттерн формируется преимущественно за счет переноса частиц из центра ячейки к стенке под действием придонного потока, вызванного $dy/dr < 0$ (стадия охлаждения). Для завершения формирования внешней границы паттерна частицы, собранные между внутренней границей и стенкой, переносятся потоком, вызванным $dy/dr > 0$ (процесс нагрева). В этом случае частицы распределяются по ширине кольца более или менее равномерно, и кольцо имеет два острых края (рисунок 4.9 (в)). Таким образом, такие параметры, как внутренний и внешний диаметр, ширина кольца паттерна, а также расположение частиц по ширине кольца можно регулировать, изменяя время охлаждения или мощность, подаваемую на элемент Пельтье.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

Предложен и описан метод создания кольцевых паттернов миллиметрового размера с использованием монодисперсных микрочастиц (микросфер) полистирола в слое испаряющейся жидкости на твердых поверхностях. Механизм основан на действии ТК течения, создаваемого в слое локальным нагревом или охлаждением в геометрическом центре поверхности ячейки. Управление скоростью и направлением ТК течения и, следовательно, микрочастицами, находящимися в данном потоке, регулируется изменением знака и величины градиента температуры в жидкости путем переключения источника между режимами нагрева и охлаждения в определенной последовательности. Экспериментально показано, что скорость формирования кольцевых паттернов, размер кольца и расположение частиц по ширине кольца зависит от мощности, подаваемой на источник/сток тепла, и продолжительности приложенного теплового потока. Показано также, что в относительно толстых слоях возможна динамическая трансформация паттерна (перенос частиц на периферию, перенос частиц с периферии в центр ячейки – создание кругового паттерна, преобразование кругового паттерна в кольцевой паттерн) при изменении знака градиента температуры в требуемой последовательности. Предлагаемый метод позволяет одновременно управлять миллиметровыми и микромасштабными процессами переноса и размещения частиц и может быть использован для создания мезомасштабных паттернов из нано- и микрочастиц.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана экспериментальная установка и методика изготовления ячеек с вмонтированным в твердую подложку металлическим стержнем, соединённым с модулем электрического контроля температуры. Разработаны методики исследования процесса переноса микрочастиц в тонких слоях жидкости и формирования паттернов микрочастиц на твердой подложке при локальном нагреве и охлаждении. Разработаны методики измерения поля скорости движения микрочастиц в потоке жидкости и измерения площади паттерна микрочастиц (кругового, кольцевого и области, очищенной от частиц) в зависимости от времени, толщины слоя несущей жидкости и мощности нагревателя/тепlostока.
2. Установлено, что при локальном нагреве (осесимметричный тепловой градиент) микрочастицы переносятся придонным течением в зону нагрева, формируя круговой паттерн, а при локальном охлаждении микрочастицы перемещаются от тепlostока к теплой периферии, в результате чего охлаждаемая зона очищается от частиц. Полученные закономерности характерны для монодисперсных сферических микрочастиц (полистирол, диаметр 50 мкм) и полидисперсных микрочастиц неправильной формы (полиэтилен, 20-200 мкм) в испаряющемся изопропанолe и нелетучем ПМС-10 в исследованном диапазоне толщин слоя и мощности источника/стока тепла.
3. Показано, что площадь кругового паттерна (при локальном нагреве) увеличивается с увеличением числа частиц и мощности источника тепла, уменьшается с увеличением толщины слоя жидкости за счет формирования многослойной упаковки, и не зависит от типа несущей жидкости. Характерное время сборки частиц в паттерн не зависит от количества частиц, увеличивается с толщиной слоя (для случая полистирольных частиц в изопропанолe), уменьшается с увеличением мощности источника тепла, а также коррелирует со временем установления стационарного перепада температуры (ΔT) вдоль радиуса ячейки.

4. Показано, что площадь подложки, очищенная от частиц (при локальном охлаждении), уменьшается с увеличением количества частиц, увеличивается с увлечением мощности стока тепла и незначительно изменяется с толщиной слоя. Обнаружено, что для частиц полиэтилена в ПМС-10 площадь, очищенная от частиц больше, по сравнению с изопропанолом. Характерное время формирования площади, очищенной от частиц, уменьшается с увеличением количества частиц и с повешением мощности стока тепла, и незначительно увеличивается с толщиной слоя. Выявлено также, что время полной очистки подложки в слое ПМС-10 намного меньше слоя изопропонала.
5. Предложен метод создания кольцевых паттернов миллиметрового размера с использованием монодисперсных микросфер полистирола (диаметром 50 мкм) в слое изопропанола на твердой подложке. Механизм основан на управлении скоростью и направлением ТК течения и, следовательно, микрочастицами, находящимися в данном потоке, путем изменения знака и величины градиента температуры в жидкости в режиме - «охлаждение-нагрев». Продемонстрировано также динамическое преобразование паттернов (кольцевой-круговой-кольцевой) при изменении знака градиента температуры в требуемой последовательности.
6. Установлено, что скорость формирования кольцевых паттернов, размер кольца и расположение частиц по ширине кольца зависит от мощности источника/стока тепла, и длительности приложенного теплового потока.
7. Разработана математическая модель, основанная на приближении тонкого слоя, которая позволяет описать пространственно-временную эволюцию толщины жидкого слоя, концентрации частиц, температуры жидкости и подложки, а также скорости потока вблизи подложки. Полученные численные результаты качественно и количественно согласуются с результатами экспериментов.
8. Предлагаемый в работе подход к управлению переносом микрочастиц в тонких слоях жидкости имеет такие преимущества, как простота реализации и гибкость, и может использоваться для создания широкого разнообразия конфигураций паттернов с использованием частиц различных физико-химических свойств и форм, носителей среды. Возможность создавать положительные градиенты

температуры путем управляемого теплоотвода открывает большие перспективы для применения предлагаемого метода в биологических исследованиях и медицине, где важно не разрушать термически живые объекты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das S. Harnessing catalytic pumps for directional delivery of microparticles in microchambers / S. Das, O. Shklyayev, A. Altemose [et al.] // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – № 1. – 14384 p.
2. Abdel Fatah T. A Nanofilter for fluidic devices by pillar-assisted self-assembly microparticles / T. Abdel Fatah, M. Jalali, S. Mahshid // *Biomicrofluidics*. – 2018. – Vol. 12. – № 6. – 064103 p.
3. P.T. Hammond. Building biomedical materials layer-by-layer. *Mater Today*. – 2012. – Vol. 15. – № 5. – P. 196–206.
4. Wyatt Shields IV C. Microfluidic cell sorting: a review of the advances in the separation of cells from debulking to rare cell isolation / C. Wyatt Shields IV, C. D. Reyes, G. P. López // *Lab on a Chip*. – 2015. – Vol. 15. № 5. – P. 1230–1249.
5. Sz-Chin S. L. Surface acoustic wave (SAW) acoustophoresis: now and beyond / S. L. Sz-Chin, X. Mao, T. Jun Huang // *Lab Chip*. – 2012. – Vol. 12. – № 16. – P. 2766–2770.
6. Mosavati, B. Development of an Organ-on-a-Chip-Device for Study of Placental Pathologies / B. Mosavati, A. Oleinikov, S. Du // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol. 21. – № 22.
7. Jia Liu. Biosensors for Detection of Human Placental Pathologies: A Review of Emerging Technologies and Current Trends /L. Jia, B. Mosavati, A. Oleinikov, S. Du // *Translational Research*. – 2019. – Vol. 213. – P. 23–49.
8. Park J. Direct-write fabrication of colloidal photonic crystal microarrays by ink-jet printing / J. Park, J. Moon, H. Shin [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 298 – № 2. – P. 713–719.
9. Zhiqun Lin. *Evaporative Self-assembly of Ordered Complex Structures* / Ed. by Lin Zhiqun // World Scientific Publishing Company. – 2010.
10. Helseth L. E. Particle interactions near the contact line in liquid drops / L. E. Helseth, T. M. Fischer // *Physical Review E*. – 2003. – Vol. 68. – № 4.

11. Layani M. Transparent conductive coatings by printing coffee ring arrays obtained at room temperature / M. Layani, M. Gruchko, O. Milo, I. Balberg, D. Azulay, S. Magdassi // *ACS Nano*. – 2009. – Vol. 3. – № 11. – P. 3537–3542.
12. Shimoni A. Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by «coffee ring effect» / A. Shimoni, S. Azoubel, S. Magdassi // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – № 19.
13. Kumnorkaew P. Investigation of the Deposition of Microsphere Monolayers for Fabrication of Microlens Arrays / P. Kumnorkae, Y. Ee, N. Tansu, J. F. Gilchrist // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – № 21. – P. 12150–12157.
14. Blanco A. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometers / A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John [et al.] // *Nature*. – 2000. – Vol. 405. – № 6785. – P. 437–440.
15. Vlasov Y. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals / Y. Vlasov, XZ. Bo, J. Sturm [et al] // *Nature*. – 2001. – Vol. 414. – № 6861. – P. 289–293.
16. Caleap M. Acoustically trapped colloidal crystals that are reconfigurable in real time / M. Caleap, B. W. Drinkwater // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2014. – Vol. 111. – № 17. – P. 6226–6230.
17. Prevo B. G. Assembly and characterization of colloid-based antireflective coatings on multicrystalline silicon solar cells / B. G. Prevo, E. W. Hon, O. D. Velev // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17. – № 8. – P. 791–799.
18. Hatton B. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films/ B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage, J. Aizenberg // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2010. – Vol. 107. – № 23. – P.10354–10359.
19. Hammond Paula T. Building biomedical materials layer-by-layer / P. T. Hammond // *Materials Today*. – 2012. – Vol. 15. – № 5. – P. 196–206.
20. Takhistov P. Complex stain morphologies / P. Takhistov, H. C. Chang *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41. – № 25. – P. 6256–6269.

21. Chhasatia, V. H. Interaction of bi-dispersed particles with contact line in an evaporating colloidal drop / V.H. Chhasatia, Ying Sun // *Soft Matter*. – 2011. – Vol. 7. – № 21. – P. 10135–10143.
22. Senses E. Spatial ordering of colloids in a drying aqueous polymer droplet / E. Senses, M. Black, T. Cunningham [et al.] // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. – № 8. – P. 2588–2594.
23. Trantum J. R. Biosensor design based on Marangoni flow in an evaporating drop / J. R. Trantum, M. L. Baglia, Z. E. Eagleton, R.L. Mernaugh, F. R. Haselton // *Lab Chip*. – 2014. – Vol. 14. – P. 315–324.
24. Trantum J.R. Biomarker-mediated disruption of coffee-ring formation as a low resource diagnostic indicator / J. R. Trantum, D. W. Wright, F. R. Haselton // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28. – P. 2187–2193.
25. Zhang Q. Interfacial Bioconjugation on Emulsion Droplet for Biosensors / Q. Zhang, A. Scigliano, T. Biver, A. Pucci, T. M. Swager // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2018. – Vol. 26. – № 16.
26. Deng J. Applications of Microfluidics in Liquid Crystal-Based Biosensors / J. Deng, D. Han, J. Yang // *Biosensors*. – 2021. – Vol. 11. – № 385.
27. Qishen H. Implications of the Coffee-Ring Effect on Virus Infectivity / Qishen Huang, Wei Wang, and Peter J. Vikesland // *Langmuir*. – 2021. – Vol. 37. – № 38. – P. 11260–11268.
28. Al-Muzaiqer M.A. Transport and assembling microparticles via Marangoni flows in heating and cooling modes / M. A. Al-Muzaiqer, N. A. Ivanova, V. M. Fliagin, P. V. Lebedev-Stepanov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 621. – № 5. – 126550 p.
29. Feldmann D. Manipulation of small particles at solid liquid interface: light driven diffusioosmosis / D. Feldmann, S. Maduar, M. Santer [et al] // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – 36443 p.
30. Ivanova N. Removal of micrometer size particles from surfaces using laser-induced thermocapillary flow: experimental results / N. Ivanova, V. M. Starov, A. Trybala,

- V. M. Flyagin // *Journal of Colloid, and Interface Science*. – 2016. – Vol. 473. – P. 120–125.
31. Du Frank. Laser-Induced Nanoscale Thermocapillary Flow for Purification of Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes / Frank Du [et al.] // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8. – № 2. – P. 12641–12649.
32. Freydier P. Vermiculations in painted caves: new inputs from laboratory experiments and field observations / P. Freydier, E. Weber, J. Martin, P.-Y. Jeannin, B. Guerrier, F. Doumenc // *International Journal of Speleology*. – 2021. – Vol. 2050. – № 3. – P. 289–299.
33. D’Angeli I. M. Geomicrobiology of a seawater-influenced active sulfuric acid cave / I. M. D’Angeli [et al.] // *PLOS ONE*. – 2019. – Vol. 14. – № 8.
34. Jurado V. Microbial communities in vermiculations deposits from an alpine cave / V. Jurado [et al.] // *Frontiers in Earth Science*. – 2020. – Vol. 8. – 586248 p.
35. Freydier P. Rheology of cave sediments: application to vermiculation / P. Freydier, J. Martin, B. Guerrier, [et al.] // *Rheologica Acta*. – 2019. – Vol. 58. – № 3.
36. Deegan R. D. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops / R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont [et al.] // *Nature*. – 1997. – Vol. 385. – № 6653. – P. 827–829.
37. Deegan, R. D. Pattern formation in drying drops / R. D. Deegan // *Physical Review E*. – 2000. – Vol. 61. – № 1. – P. 475–485.
38. Аль-Музейкер М. Я. Влияние смачиваемости подложки и влажности воздуха на самосборку наночастиц при испарении капель коллоидных растворов / М. Я. Аль-Музейкер, Т. Е. Есенбаев, Н. С. Кубочкин, М. Д. Горева, Н. А. Иванова // *Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика*. – 2019. – Том 5. – № 3. С. 83–96.
39. Denkov N. D. Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates / N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayamat // *Langmuir*. – 1992. – Vol. 61. – № 1. – 3183 p.

40. Dimitrov A. S. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces / A. S. Dimitrov, K. Nagayama // *Langmuir*. – 1996. – Vol. 12. – P. 1303–1311.
41. Xu Zongwei. A Review on Colloidal Self-Assembly and their Applications / Zongwei Xu [et al.] // *Current Nanoscience*. – 2016. – Vol. 12. – № 6.
42. Kolegov K. S. Applying droplets and films in evaporative lithography / K. S. Kolegov, L. Yu. Barash // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 285. – № 102271.
43. Лебедев-Степанов П. В. Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент / П. В. Лебедев-Степанов, Р. М. Кадушников, С. П. Молчанов, А. А. Иванов, В. П. Митрохин, К. О. Власов, Н. А. Рубин, Г. А. Юрасик, В. Г. Назаров, М. В. Алфимов // *Российские Нанотехнологии*. – 2013. – С. 5–23.
44. Asbahi M. Second order directed positioning of nanoparticles induced by the main terminal meniscus shape in irregular template cavities / M. Asbahi, Z. Dong, F. Wang et al. // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9. – № 28. – P. 9886–9892.
45. Asbahi M. Directed Self-Assembly of Sub-10 nm Particle Clusters Using Topographical Templates / M. Asbahi, F. Wang, Z. Dong, J. K. W. Yang, K. S. L. Chong // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27. – № 424001.
46. Wang D. Template-directed colloidal self-assembly—the route to top-down nanochemical engineering / D. Wang, H. Möhwald // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14. – № 4. – P. 459–468.
47. Watanabe S. Mechanism for stripe pattern formation on hydrophilic surfaces by using convective self-assembly / S. Watanabe, K. Inukai, S. Mizuta, M. T. Miyahara // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25. – № 13. – P. 7287–7295.
48. Harris D. J. Patterning colloidal films via evaporative lithography / D. J. Harris, H. Hu, J. C. Conrad, J. A. Lewis // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 98. – № 14. – 148301 p.

49. Harris D. J. Marangoni effects on evaporative lithographic patterning of colloidal films / D. J. Harris, J. A. Lewis // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – № 8. – P. 3681–3685.
50. Li J. Drying Dip-Coated Colloidal Films / J. Li, B. Cabane, M. Sztucki [et al.] // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28. – № 1. – P. 200–208.
51. Parneix C. Dips and rims in dried colloidal films / C. Parneix, P. Vandoolaeghe, V.S. Nikolayev, D. Quere, J. Li, B. Cabane // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 105. – № 26. – 266103 p.
52. Chen L. Arched structures created by colloidal droplets as they dry / L. Chen, J.R.G. Evans // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25. – № 19. – P. 11299–11301
53. Pradhan T.K. Deposition pattern of interacting droplets / T. K. Pradhan, P. K. Panigrahi // *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Vol. 28. – P. 562–567.
54. Hegde O. Vapor mediated control of microscale flow in sessile droplets / O. Hegde, S. Chakraborty, P. Kabi, S. Basu // *Physics of Fluids*. – 2018. – Vol. 30. – № 12. – 122103 p.
55. Chen Y. L. Single Dirac Cone Topological Surface State and Unusual Thermoelectric Property of Compounds from a New Topological Insulator Family / Y. L. Chen, Z. K. Liu, J. G. Analytis [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 105. – № 26.
56. Routh A. F. Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films / A.F. Routh, W. B. Russel // *AIChE Journal*. – 1998. – Vol. 44. – № 9. – P. 2088–2098.
57. Rieger B. Ring formation in nanoliter cups: Quantitative measurements of flow in micromachined wells / B. Rieger, L. R. van den Doel, L. J. van Vliet // *Physical Review E*. – 2003. – Vol. 68. – № 3. – 036312 p.
58. Molchanov S. P. Dependence of the structure of ring-shaped deposits resulting from evaporation of dispersion droplets on initial contact angle / S. P. Molchanov, V. I. Roldughin, I. A. Chernova-Kharaeva [et al.] // *Colloid Journal*. – 2016. – Vol. 78. – № 5. – P. 633–640.

59. Molchanov S. P. The Factors Determining Formation Dynamics and Structure of Ring-Shaped Deposits Resulting from Capillary Self-Assembly of Particles / S. P. Molchanov, V. I. Roldughin, I. A. Chernova-Kharaeva [et al.] // Colloid Journal. – 2018. – Vol. 80. – P. 59–72.
60. Shen X. Minimal size of coffee ring structure / X. Shen, C.-M. Ho, T.-S. Wong // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 114. – № 16. – P. 5269–5274.
61. Shahidzadeh N. Salt stains from evaporating droplets / N. Shahidzadeh, M. F. L. Schut, J. Desarnaud, M. Prat, D. Bonn // Scientific Report. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – 10335 p.
62. Shahidzadeh-Bonn N. Salt Crystallization during Evaporation: Impact of Interfacial Properties / N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafai, D. Bonn, G. Wegdam // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 8599–8605.
63. Kubochkin N. Superspreading and Drying of Trisiloxane-Laden Quantum Dot Nanofluids on Hydrophobic Surfaces / N. Kubochkin, J. Venzmer, T. Gambaryan-Roisman // Langmuir. – 2020. – Vol. 36. – № 14. – P. 3798–3813.
64. Klockars K. W. Asymmetrical coffee rings from cellulose nanocrystals and prospects in art and design / K. W. Klockars, N. E. Yau, B. L. Tardy [et al] // Cellulose. – 2019. – Vol. 26. – P. 491–506.
65. Al-Muzaiqer M. A. The influence of meniscus shape on the self-assembly of microparticles in a colloidal solution / M. A. Al-Muzaiqer, V. M. Fliagin, N. A. Ivanova // Труды тринадцатого ежегодного заседания Научного Совета по физике конденсированных сред при отделении физических наук РАН и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» г. Черногловка 23–26 ноября. – 2020. – 88 с.
66. Lin, S. C. Surface acoustic wave (SAW) acoustophoresis: Now and beyond / S. C. Lin, X. Mao, T. J. Huang, // Lab Chip. – 2012. – Vol. 12. – P. 2766–2770.
67. Caleap M. Acoustically trapped colloidal crystals that are reconfigurable in real time / M. Caleap, B. W. Drinkwater // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2014. – Vol. 111. – № 17. – P. 6226–6230.

68. Owens C. E. Highly parallel acoustic assembly of microparticles into well-ordered colloidal crystallites / C. E. Owens, C. W. Shields, D. F. Cruz, P. Charbonneau, G. P. Lopez // *Soft Matter*. – 2016. – Vol. 12. – № 3. – P. 717–728.
69. Akella M. High-throughput acoustofluidic self-assembly of colloidal crystals / M. Akella, J. J. Juarez // *ACS Omega*. – 2018. – Vol. 3. – P. 1425–1436.
70. Ding X. On-chip manipulation of single microparticles, cells, and organisms using surface acoustic waves / X. Ding, Sz-Chin S. Lin, B. Kiraly, H. Yue, S. Li, I.-Kao Chiang, J. Shi, S. J. Benkovic, T. J. Huang // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2012. – Vol. 109. – № 28. – P. 11105–11109
71. Zhao Y. Spin coating of a colloidal suspension / Y. Zhao, J. S. Marshall // *Physics of Fluids*. – 2008. – Vol. 20. – № 4.
72. Chen K. Restricted meniscus convective self-assembly / K. Chen, S. V. Stoianov, J. Bangerter, H. D. Robinson // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 344. – № 2. – P. 315–320.
73. Edwards T. D. Controlling colloidal particles with electric fields / T. D. Edwards, M. A. Bevan // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 30. – № 36. – P. 10793–10803.
74. Wang M. Magnetic field guided colloidal assembly / M. Wang, L. He, Y. Yin // *Mater Today*. – 2013. – Vol. 16. – № 4. – P. 110–116.
75. Ashkin A. Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers / A. Ashkin // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1997. – Vol. 94. – №10. – P. 4853–4860.
76. Mino Y. In Situ observation of meniscus shape deformation with colloidal stripe pattern formation in convective self-assembly / Y. Mino, S. Watanabe, M. T. Miyahara // *Langmuir*. – 2015. – Vol. 31. – P. 4121–4128.
77. Malinowski R. Dynamic control of particle deposition in evaporating droplets by an external point source of vapor / R. Malinowski, Giovanni Volpe, I. P. Parkin, Giorgio Volpe // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9. – № 3. – P. 659–664.

78. Lv C. Controlling the trajectories of nano / micro particles using light-actuated Marangoni flow / C. Lv, S. N. Varanakkottu, T. Baier, S. Hardt // *Nano Letter.* – 2018. – Vol. 18. – № 11. – P. 6924–6930.
79. Dasgupta R. Trapping of micron-sized objects at a liquid air interface / R. Dasgupta, S. Ahlawat, P. K. Gupts // *Journal of Optics A Pure and Applied Optics.* – 2007. – Vol. 9. – № 8. – P. 189–195.
80. Vela E. Laser-Induced Thermocapillary Convection for Mesoscale Manipulation / E. Vela, M. Hafez, S. Régnier // *International Journal of Optomechatronics.* – 2009. – Vol. 3. – № 4. – P. 289–302.
81. Zheng Y. Accumulating microparticles and direct-writing micropatterns using a continuous-wave laser induced vapor bubble / Y. Zheng, H. Liu, Y. Wang, C. Zhu, S. Wang, J. Cao, S. Zhu // *Lab Chip.* – 2011. – Vol. 11. – P. 3816–3820.
82. Hendarto E. A non-contact method for spatially localized sedimentation of particles from liquid suspensions using Marangoni forces / E. Hendarto, Y.B. Gianchandani // *Journal of Micromechanics and Microengineering.* – 2011. – Vol. 21. – № 11. – 115028 p.
83. Li Y. From coffee rings to coffee eyes / Y. Li, C. Lv, Z. Li, D. Quere, Q. Zheng // *Soft Matter.* – 2015. – Vol. 11. – P. 4669–4673.
84. Flores-Flores E. Trapping and manipulation of microparticles using laser-induced convection currents and photophoresis / E. Flores-Flores, S.A. Torres-Hurtado, R. Paez, U. Ruiz, G. Beltran-Perez, S.L. Neale, J.C. Raminéz-San-Juan, R. Ramos-García // *Biomedical Optics Express.* – 2015. – Vol. 6. – № 10. – P. 4079–4087.
85. Lee W. G. Surface tension-enhanced optical trapping for lateral close-packing / W. G. Lee, H. Bang, H. J. Park, K. Cho, C. Chung, D.-C. Han, J. K. Chang // *Current Applied Physics.* – 2006. – Vol. 6. – P. 237–241
86. Haldar A. Self-assembly of microparticles in stable ring structures in an optical trap / A. Haldar, B.S. Pal, B. Roy, D. Gupta, A. Banerjee // *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics.* – 2012. – Vol. 03383225. – № 3.

87. Al-Muzaiqer M. Fabrication of Ring-Shaped Deposits of Polystyrene Microparticles Driven by Thermocapillary Mechanism / M. Al-Muzaiqer, N. Ivanova, D. Klyuev // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – № 18.
88. Yen T. M. Reversing Coffee-Ring Effect by Laser-Induced Differential Evaporation / T. M. Yen [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – № 1.
89. Yang Q. Patterning in colloidal droplets by forced air flow / Q. Yang, Y. Gao, F. He, P. Hao // *Journal of Applied Physics*. – 2021. – Vol. 129. – № 024701.
90. Cavadini P. Investigation of surface deformation during drying of thin polymer films due to Marangoni convection / P. Cavadini, J. Krenn, P. Scharfer, and W. Schabel // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2013. – Vol. 24. – P. 24–30.
91. Cavadini P. Investigation of the flow field in thin polymer films due to inhomogeneous drying / P. Cavadini, J. Erz, D. Sachsenheimer, A. Kowalczyk, N. Willenbacher, P. Scharfer, W. Schabel // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2015. – Vol. 12. – P. 921–926.
92. Georgiadis A. Bespoke periodic topography in hard polymer films by infrared radiation-assisted evaporative lithography / A. Georgiadis, A. F. Routh, M. W. Murray, and J. L. Keddie // *Soft Matter*. – 2011. – Vol. 7. – № 23. – P. 11098–11102.
93. Georgiadis A. Aesthetically textured, hard latex coatings by fast IR-assisted evaporative lithography *Progress in Organic Coatings* / Georgiadis, F. N. Muhamad, A. Utgenannt, J. L. Keddie // *Progress in Organic Coatings*. – 2013. – Vol. 76. – № 12. – P. 1786–1791.
94. Kolegov K.S. Simulation of Patterned Glass Film Formation in the Evaporating Colloidal Liquid under IR Heating / K. S. Kolegov // *Microgravity Science and Technology*. – 2018. – Vol. 30. – P. 113–120.
95. Liu Z. Droplet Deposition Pattern Affected by Different Heating Directions / Z. Liu, Y. Yan, X. Wang [et al.] // *Journal of Bionic Engineering*. – 2020. – Vol. 17. – № 4. – P. 795–801.

96. Yan X. A comprehensive comparison between substrate heating and light heating induced nanofluid droplet evaporations / X. Yan, J. Xu, Z. Meng, J. Xie // *Applied Thermal Engineering*. – 2020. – Vol. 175.
97. Malla L. K. Colloidal deposit of an evaporating sessile droplet on a non-uniformly heated substrate / L. K. Malla, R. Bhardwaj, A. Neild // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – Vol. 584.
98. Thokchom K. Internal fluid motion and particle transport in externally heated sessile droplets / K. Thokchom, S. K. Majumder, A. Singh // *AIChE Journal*. – 2015. – Vol. 62. – № 4.
99. Zaaroura I. Experimental studies on evaporation kinetics of gold nanofluid droplets: Influence of nanoparticle sizes and coating on thermal performance / I. Zaaroura, S. Harmand, J. Carlier, M. Toubal, A. Fasquelle, B. Nongaillard // *Applied Thermal Engineering*. – 2021. – Vol. 183. – № 8.
100. Lama H. Modulation of central depletion zone in evaporated sessile drops via substrate heating / H. Lama, D. K. Satapathy, M. G. Basavaraj // *Langmuir*. – 2020. – Vol. 36. – P. 4737–4744.
101. Mansoor I. PIV measurements of flow in drying polymer solutions during solvent casting / I. Mansoor, B. Stoeber // *Experiments in Fluids*. – 2010. – Vol. 50. – № 5. – P. 1409–1420.
102. Liu B. Experimental investigation of nanoparticles distribution mechanisms and deposition patterns during nanofluid droplet evaporation / B. Liu, S. Wang, L. Chai, G. E. Achkar, A. Chen, P. E. Theodorakis // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2020. – Vol. 92. – № 1.
103. Hanichen P. Drop evaporation of hydrocarbon fluids with deposit formation / P. Hanichen, A. Bender, B. Voß, T. Gambaryan-Roisman, P. Stephan // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2019. – Vol. 128. – P. 115–124.
104. Gambaryan-Roisman T. Modulation of Marangoni convection in liquid films / T. Gambaryan-Roisman // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 222. – P. 319–331.

105. Spesivtsev S. Evolution of the deformation profile of a horizontal thin ethanol layer when heated locally / S. Spesivtsev, Y. Lyulin // MATEC Web of Conferences. – 2019. – Vol. 92.
106. Kochkin D. Y. Thermocapillary rupture and contact line dynamics in the heated liquid layers / D. Y. Kochkin, D. V. Zaitsev, O. A. Kabov // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. – 2020. – Vol. 8. – № 1.
107. Kochkin D. Y. Experimental study of the thermocapillary rupture dynamics of water and ethanol layers / D. Y. Kochkin, D. V. Zaitsev, A. S. Mungalov, O. A. Kabov // Journal of Physics Conference Series. – 2020. – Vol. 1677. – № 1.
108. Askounis A. Influence of local heating on Marangoni flows and evaporation kinetics of pure water drops / A. Askounis, Y. Kita, M. Kohno, Y. Takata, V. Koutsos, K. Sefiane // Langmuir. – 2017. – Vol. 33. – P. 5666–5674.
109. Wang L. Investigation on the droplet evaporation process on local heated substrates with different wettability / L. Wang, Z. Liu, X. Wang [et al.] // Heat Mass Transfer, – 2020.
110. Tam D. Marangoni convection in droplets on superhydrophobic surfaces / D. Tam, V. Arnim, G. Mckinley, A. Hosoi // Journal of Fluid Mechanics. – 2009. – Vol. 624. – P 101–123.
111. Gatapova E. Y. Interaction of impacting water drop with a heated surface and breakup into microdrops / E. Y. Gatapova, E. O. Kirichenko, B. Bai, O. A. Kabov // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. – 2018. – Vol. 6. – № 1. – P. 75–88.
112. Gurralla P. Evaporation of ethanol-water sessile droplet of different compositions at an elevated substrate temperature / P. Gurralla, P. Katre, S. Balusamy, S. Banerjee, K. C. Sahu // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – Vol. 145. – № 18.
113. Khilifi D. Evaporation of a sessile oil drop in the Wenzel-like regime / D. Khilifi, W. Foudhil, S. Harmand, S. B. Jabrallah // International Journal of Thermal Sciences. – 2020. – Vol. 151. – № 75.

114. Al-Muzaiqer M. A. Nonuniform heating of a substrate in evaporative lithography / M. A. Al-Muzaiqer, K. S. Kolegov, N. A. Ivanova, V. M. Fliagin // *Physics of Fluids*. – 2021. – Vol. 33.
115. Аль-Музайкер М. Я. Исследование переноса микрочастиц в тонком слое жидкости под воздействием градиента температуры / М. Я. Аль-Музайкер, В. М. Флягин, Г. Л. Обаид Обаид, Н. А. Иванова // *Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика*. – 2021. – Том 2. № 26. – С. 10–26.
116. Kubochkin N. S. Detachment of particles from surfaces by thermocapillary flows induced by a moving laser beam / N.S. Kubochkin, A.V. Tatosov, M. Al-Muzaiqer, N.A. Ivanova // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2019. – Vol. 33. – № 15. – P. 1–19.
117. Ben-Gida H. Open PIV-MATLAB An opensource software for particle image velocimetry; test case: Birds aerodynamics / H. Ben-Gida, R. Gurka, A. Liberzon // *Software X*. – 2020. – Vol. 12.
118. Sultan E. Evaporation of a thin film: Diffusion of the vapor and Marangoni instabilities / E. Sultan, A. Boudaoud, M. B. Amar // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2005. – Vol. 54. – P. 183–202.
119. Yamamura M. Drying-induced surface roughening of polymeric coating under periodic air blowing / M. Yamamura, T. Uchinomiya, Y. Mawatari, H. Kage // *American Institute of Chemical Engineers Journal*. – 2009. – Vol. 55. – P.1648–1658.
120. Cazabat A. Evaporation of macroscopic sessile droplets / A. Cazabat G. Guena // *Soft Matter*. – 2010. – Vol. 6. – P. 2591–2612.
121. Fischer B. J. Particle convection in an evaporating colloidal droplet / B. J. Fischer // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18. – P. 60–67.
122. Davis E. J. Interfacial temperatures and evaporation coefficients with jet Tensimetry / E. J. Davis, R. Chang, B. D. Pethica // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1975. – Vol. 14. – № 1.

123. Semenov S. Evaporation of pinned sessile microdroplets of water on a highly heat-conductive substrate: Computer simulations / S. Semenov, V. M. Starov, R. G. Rubio // *The European Physical Journal Special Topics*. – 2013. – Vol. 219. – № 1. – P. 143–154.
124. Persad A. H. Expressions for the evaporation and condensation coefficients in the Hertz–Knudsen relation / A. H. Persad, C. A. Ward // *Chemical Review*. – 2016. – Vol. 116. – P. 7727–7767.
125. Bekezhanova V. B. Problems of evaporative convection (review) / V. B. Bekezhanova, O. N. Goncharova // *Fluid Dynamics*. – 2018. – Vol. 53. – P. 69–102.
126. Zigelman A. Analysis of the oscillatory wetting–dewetting motion of a volatile drop during the deposition of polymer on a solid substrate / A. Zigelman, M. Abo Jabal, O. Manor // *Soft Matter*. – 2019. – Vol. 15. – P. 3580–3587.
127. Zhang Y. Three-dimensional numerical simulation on Marangoni convection in a sessile water droplet evaporating in its vapor at low pressure / Y. Zhang, Y.-R. Li, J.-J. Yu, Q.-S. Liu // *Microgravity Science and Technology*. – 2019. – Vol. 31. – № 2.
128. Gerasimov D. N. *Kinetics of Evaporation* / D. N. Gerasimov, E. I. Yurin // *Springer Series in Surface Sciences*. – 2018.
129. Marchuk I. V. Thermocapillary deformation of a thin locally heated horizontal liquid layer / I. V. Marchuk // *Journal of Engineering Thermophysics*. – 2009. – Vol. 18. – № 3. – P. 227–237.
130. Gaalen R. T. Marangoni circulation in evaporating droplets in the presence of soluble surfactants / R. T. Gaalen, C. Diddens, H. M. A. Wijshoff, J. G. M. Kuerten // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol. 584. – P. 622–633.
131. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles / M. Mooney // *Journal of Colloid Science*. – 1951. – Vol. 6. – № 2. – P. 162–170.
132. Bezuglyi B. Thermocapillary convection in a liquid layer with a quasi-point heat source in the substrate / B. A. Bezuglyi, V. M. Flyagin // *Fluid Dynamics*. – 2007. – Vol. 42. – № 6. – P. 978–986.

133. Zykov A. Laser-induced thermocapillary convection in thin liquid layers: effect of thermal conductivity of substrates / A. Zykov, N. Ivanova // *Applied Physics B*. – 2017. – Vol. 132. – № 9.
134. Hershey A.V. Ridges in a liquid surface due to the temperature dependence of surface tension / A.V. Hershey // *Physical Review*. – 1939. – Vol. 56. – № 204.
135. Burdick G.M. Hydrodynamic particle removal from surface / G.M. Burdick, N.S. Berman, S.P. Beaudoin // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 488. – P. 116–123.
136. Goldman A. J. Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - I Motion through a quiescent fluid / A.J. Goldman, R.G. Cox, H. Brenner // *Chemical Engineering Science*. – 1969. – Vol. 22. – № 4. – P. 637–651.
137. Zoetewij M. L. Particle removal in linear shear flow: model prediction and experimental validation / M.L. Zoetewij, J.C.J. van der Donck, R. Veersluis // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2009. – Vol. 23. – № 6. – P. 899–911.
138. Visser J. Particle adhesion and removal: a review / J. Visser // *Particulate Science and Technology*. – 1995. – Vol. 13. – № 3. – P. 169–196.
139. Kralchevsky P. A. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles / P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2001. – Vol. 6. – № 4. – P. 383–401.