

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ ФУНКЦИОНИЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР POR-Si/Ag МЕТОДОМ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ

В.Л.Кошевой, А.В.Тимченко*, И.М.Плешанов**, Р.С.Денисенко**, С.С.Базыло***, А.О.Белорус****

INVESTIGATION OF SURFACE PROCESSES OF FUNCTIONALIZED POR-Si/Ag COMPOSITE STRUCTURES USING THE CONTACT ANGLE METHOD

V.L.Koshevoy, A.V.Timchenko*, I.M.Pleshanov**, R.S.Denisenko**, S.S.Bazylo***, A.O.Belorus****

Санкт-Петербургский государственный горный университет, venia.koshevoi.eltech@gmail.com

* Балтийский федеральный университет имени И.Канта, Калининград, bahiro@mail.ru

** Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, rim93@mail.ru; romandenisenko@gmail.com

*** Одинцовский филиал Московского государственного института международных отношений, bazylo.sergej@yandex.ru

**** Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина), top_92@mail.ru

В данной работе были получены композитные структуры на основе пористой матрицы кремния и наночастиц серебра. Пористые подложки формировались методом электрохимического травления в водных растворах плавиковой кислоты. Наночастицы серебра синтезировались при восстановлении цитрата натрия с добавлением сильного восстановителя. Методом электро-термодиффузии проводилась функционализация подложек активными наночастицами. Методом краевого угла смачивания были исследованы структуры por-Si/Ag с использованием установки Contact Angle Measurement System JGW-360A. На основе полученных данных был произведен анализ гидрофобных/гидрофильных свойств исследуемых структур, а также изучены изменения поверхностных функциональных групп при различных режимах функционализации. Было определено, что для пористого кремния угол смачивания составляет ($\theta \approx 58^\circ$), для пористой матрицы с серебряным слоем ($\theta \approx 34^\circ$) и для пористой матрицы функционализированной методом электро-термодиффузии ($\theta \approx 41^\circ$). Были сделаны выводы о влиянии морфологии, фазового состава поверхности композитных структур, а также режимов модификации на гидрофобные/гидрофильные свойства исследуемых образцов.

Ключевые слова: кремний, пористые полупроводники, электрохимическое травление, серебро, электродная база, функционализация, диффузия, фазовый состав, морфология, угол смачивания

Для цитирования: Кошевой В.Л., Тимченко А.В., Плешанов И.М., Денисенко Р.С., Базыло С.С., Белорус А.О. Исследование поверхностных процессов функционализированных композитных структур por-Si/Ag методом краевого угла смачивания // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2020. №5(121). С.88-91. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5\(121\).88-91](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5(121).88-91).

In this work were obtained composite structures based on a porous silicon matrix and silver nanoparticles. Porous substrates were formed by electrochemical etching in aqueous solutions of hydrofluoric acid. Silver nanoparticles were synthesized by reduction of sodium citrate with the addition of a strong reducing agent. Functionalization of substrates with active nanoparticles was carried out by the method of electro-thermal diffusion. The por-Si / Ag structures were investigated using the contact angle method by the Contact Angle Measurement System JGW-360A. Based on the obtained data were analyzed the hydrophobic / hydrophilic properties of the studied structures, and also were studied changes in surface functional groups under various modes of functionalization. It was determined that the contact angle for porous silicon is ($\theta \approx 58^\circ$), for a porous matrix with a silver layer ($\theta \approx 34^\circ$), and for a porous matrix functionalized by electro-thermal diffusion ($\theta \approx 41^\circ$). Were drawn conclusions about the influence of morphology, phase staging of the surface of composite structures, as well as modification modes on the hydrophobic / hydrophilic properties of the studied samples.

Keywords: silicon, porous semiconductors, electrochemical etching, silver, electrode base, functionalization, diffusion, phase staging, morphology, the contact angle

For citation: Koshevoy V.L., Timchenko A.V., Pleshanov I.M., Denisenko R.S., Bazylo S.S., Belorus A.O. Исследование поверхностных процессов функционализированных композитных структур por-Si/Ag методом краевого угла смачивания // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2020. №5(121). С.88-91. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5\(121\).88-91](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5(121).88-91).

Введение

В настоящее время широкое распространение получили многофункциональные композитные

структуры на основе полупроводников с развитой пористой матрицей для использования в областях персонализированной медицины, оптики, сенсорики и т.д. [1-2].

Выбор такого материала, как пористый кремний в качестве матрицы определяется важными физико-химическими и технологическими особенностями. За счет регулирования технологических режимов при создании пористых подложек достигается возможность управления морфологией и составом поверхности активных материалов. Вместе с тем важным фактором является возможность использования различных методов функционализации поверхности для обеспечения multifunctionality синтезируемых структур. Пористые матрицы на основе кремния обладают высоким значением удельной площади поверхности, содействуя высокой эффективности осаждения активных материалов, таких как серебро, золото, магнитные металлы, группы железа, олово, индий, цинк и т.д. Однозначно к преимуществам стоит отнести дешевизну материала и методов модификаций.

Формируемые multifunctionальные композитные структуры могут активно использоваться в научных областях, связанных с сенсорикой, благодаря высоким показателям чувствительности. Но при этом стоит отметить, что одним из важных недостатков сенсорных устройств является низкое качество электродов и их недолговечность. Нестабильность электродной базы может привести к снижению чувствительности сенсора или даже к его полному отказу. Поэтому выбор методов и технологических режимов при функционализации пористых матриц является важной задачей.

Одним из эффективных способов для создания качественной электродной базы является метод, основанный на электротермическом воздействии. Применение данной методики функционализации обусловлено достижением повышенной механической прочности контактного соединения, что в свою очередь значительно повышает надежность всего прибора в целом. При данном технологическом процессе происходит изменение поверхностного состава подложки путем диффундирования наночастиц активного вещества вглубь пористой матрицы. При этом формируется композитная структура с измененными электрофизическими и химическими свойствами. Для композитов por-Si/Ag , используемых в качестве исследуемой электродной базы, на каждом этапе производились замеры краевого угла смачивания, на основе которых проводился анализ морфологии и фазового состава. Это позволило сделать выводы о влиянии каждого из режима на активацию диффузионного процесса и вкладе различных фаз на свойства поверхности исследуемых композитных структур.

Методика формирования матриц пористого кремния

Для создания пористой матрицы была использована методика, основанная на электрохимическом травлении монокристаллического кремния в водных растворах плавиковой кислоты [3-4]. На рис.1 представлена схема установки для получения исследуемых серий подложек.

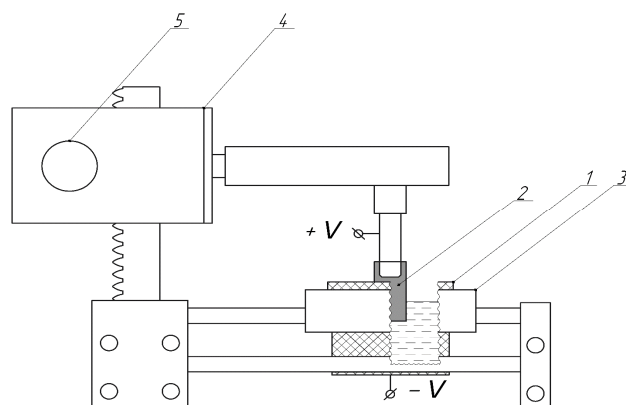


Рис.1. Установка для электрохимического травления: 1 — тигель, 2 — образец, 3 — платформа, 4 — каретка, 5 — ручка регулировки высоты

Образец (2) помещался в тигель с электролитом (1). Стоит уточнить, что в качестве раствора была использована плавиковая кислота с добавлением изопропилового спирта ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Регулировка положения кремниевой пластины производилась системой приспособлений (3,4,5), позволяющих перемещать субстрат в направлении основных осей координат. Далее для формирования пористой матрицы задавался гальваностатический режим: плотность тока $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, время анодирования $t = 10 \text{ мин}$.

Функционализация пористой матрицы наночастицами серебра

При формировании композитных структур на основе пористой матрицы и наночастиц серебра (por-Si/Ag) был использован метод электротермомодифузии. Чернила серебра формировались методом восстановления цитратом натрия, при добавлении сильного восстановителя (аскорбиновая или таниновая кислота), обеспечивающего необходимую концентрацию перенасыщения на ранних этапах синтеза [5]. Далее формируемый раствор на основе нитрата серебра, цитрата натрия, хлорида натрия и аскорбиновой кислоты помещался в центрифугу для удаления непрореагировавших компонентов. В дальнейшем в несколько этапов проводилось нанесение слоев серебра на субстрат с последующим отжигом при температуре 150°C течение 30 минут.

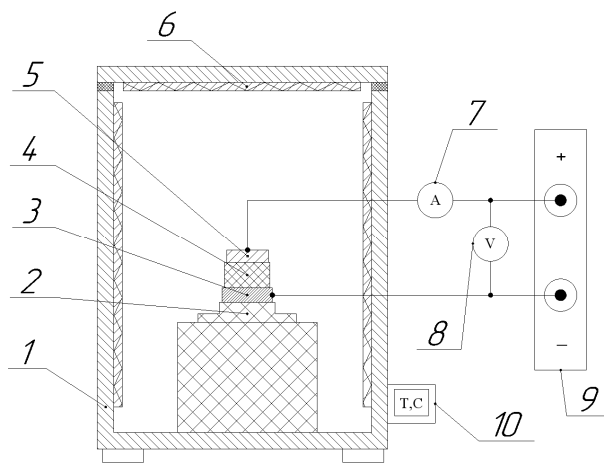


Рис.2. Установка для проведения функционализации методом электротермомодифузии: 1 — муфельная печь, 2 — рабочий стол, 3 — металлическая пленка (катод), 4 — пористый полупроводник, 5 — металлический слой (анод), 6 — нагреватели, 7 — миллиамперметр, 8 — вольтметр, 9 — источник питания, 10 — термометр

Для дальнейшей функционализации пористой матрицы использовался метод электротермодиффузии, обеспечивающий введение наночастиц серебра вглубь пор [6-7]. Установка для реализации данного процесса представлена на рис.2.

Зафиксированные на рабочем столе (2) образцы с нанесенным слоем серебра (4) помещались в муфельную печь (1). Прижимной механизм (3,5) фиксирует образец. Для предотвращения термического удара образцы нагревались до 200°C в течение 15 минут. Далее проводилась активация процессов электротермодиффузии. Через систему анод—катод к образцу прикладывалось напряжение в 300 В в течение 25 минут при соблюдении температурного режима в 250°C. Данным методом были получены функционализированные серии композитных структур por-Si/Ag, в которых наночастицы серебра диффундировали вглубь пористой матрицы.

Исследование композитных структур por-Si/Ag методом краевого угла смачивания

Для определения гидрофильных/гидрофобных свойств поверхности формируемых композитных структур был использован метод определения краевого угла смачивания с применением установки Contact Angle Measurement System JGW-360A при университете «Changchun University of Science and Technology». Изменение угла смачивания до/после процессов функционализации напрямую свидетельствует об изменении морфологии исследуемых структур. Варьирование угла также определяет изменение состава адсорбционных кислотно-основных функциональных центров на поверхности образцов, характеризующих физико-химические свойства материала.

Расчет угла смачивания производится по цифровому изображению. На основе формулы (*) и данных о ширине d и высоте h капли производится вычисления краевого угла смачивания ($\cos \theta$).

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}. \quad (*)$$

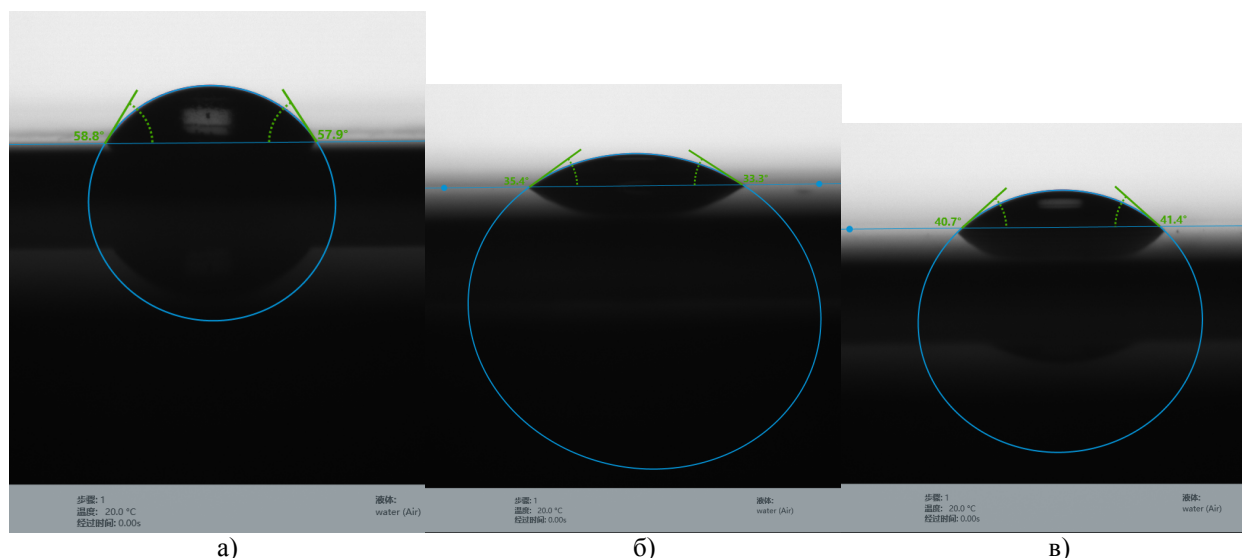


Рис.3. Расчет угла смачивания для образцов: а) por-Si, б) por-Si/Ag, в) por-Si/Ag с применением электро-термодиффузии

Точность измерения угла смачивания данной методикой составляет 1-5 градуса. Для наглядности на рис.3 представлены снимки, на основе которых проводился расчет угла смачивания.

В таблице представлены данные об измерении угла смачивания θ данной методикой.

Данные угла смачивания

Серия образцов	Тип образцов	Угол смачивания θ , размерность °
Серия 1: Рисунок 3(а)	por-Si	≈ 58
Серия 2: Рисунок 3(б)	por-Si/Ag	≈ 34
Серия 3: Рисунок 3(в)	por-Si/Ag с применением электро-термодиффузии	≈ 41

На основе таблицы был произведен анализ гидрофобных/гидрофильных свойств исследуемых структур. Было определено, что пористая матрица до процессов функционализации имеет склонность к гидрофильности ($\theta \approx 58^\circ$) (рис.3а). После нанесения наночастиц серебра, гидрофобность сменяется на гидрофильность ($\theta \approx 34^\circ$) (рис.3б). Данные также указывают на то, что после процесса электротермодиффузии характер гидрофильности меняется слабо ($\theta \approx 41^\circ$) (рис.3в). Анализируя полное изменение углов смачивания для серий образцов (1, 2), были сделаны выводы о том, что первоначальная смена гидрофильности поверхности на гидрофобность связана с изменением поверхностных функциональных групп вследствие формирования серебряного металлического слоя на поверхности пористого кремния. Металлический слой за счет наличия оксидного слоя имеет склонность к гидрофильности. Дальнейший процесс функционализации, основанный на методе электротермодиффузии (серия 3), формирует пористую матрицу с осажденными наночастицами серебра в глубине пор. Данное изменение поверхности композита приводит к снижению толщины металлического слоя

на основе наночастиц серебра. Помимо этого, диффундирование наночастиц обеспечивает формирование окисленного слоя на поверхности композитной структуры и преобладание в составе оксида SiO_2 при увеличении доли неокисленных фаз. Этот факт обуславливает сохранение гидрофильных свойств поверхности образцов серии (3) и незначительное изменение угла смачивания по отношению к образцам серии (2). На основе полученных данных можно утверждать, что метод краевого угла смачивания позволяет проводить контроль используемых в данной работе процессов функционализации.

Выводы

1. Получены серии пористых подложек кремния методом электрохимического травления. Для создания функционализированных композитных структур на сформированные пористые подложки были осаждены наночастицы серебра (Ag). Чернила серебра формировались методом восстановления цитрата натрия при высоких концентрациях перенасыщения. Вместе с тем для обеспечения эффективно введения наночастицы серебра в пористую матрицу использовался метод электротермодиффузии. Используя специальный стенд и программную среду, были рассчитаны углы смачивания для полученных серий образцов.

2. Получены данные об изменении гидрофильных/гидрофобных свойств исследуемых композитных структур при различных процессах функционализации. Для определения гидрофильности/гидрофобности поверхности формируемых композитных структур был использован метод определения краевого угла смачивания. По изменению данного параметра до и после процессов функционализации приводились исследования изменений поверхностных функциональных групп. Были сделаны выводы о том, что изначально пористая матрица имеет склонность к гидрофильности ($\theta \approx 58^\circ$). При нанесении металлического слоя начинают преобладать гидрофобные свойства ($\theta \approx 34^\circ$) за счет форми-

рования оксидного слоя на поверхности серебряной пленки. Введение наночастиц в пористую матрицу методом электротермодиффузии приводит к более сильному окислению матрицы и преобладанию в составе поверхности оксида SiO_2 . Так же можно утверждать, что происходит увеличение доли неокисленных фаз в составе поверхности при общем снижении толщины металлического слоя. Данные факторы обуславливают сохранение гидрофильных свойств композитной структуры por-Si/Ag ($\theta \approx 41^\circ$).

1. Leigh C. Handbook of Porous Silicon, vol. 2. Switzerland, Springer International Publishing, 2014. 1613 p.
2. Martín-Palma R.J., McAtee P.D., Ramadan R. et al. Hybrid Nanostructured Porous Silicon-Silver Layers for Wideband Optical Absorption. Scientific Reports, 2019, vol. 9, no. 1. (7291).
3. Spivak Y.M., Belorus A.O., Panevin A.A. et al. Porous Silicon as a Nanomaterial for Disperse Transport Systems of Targeted Drug Delivery to the Inner Ear. Tech. Phys., 2018, vol. 63, pp. 1352–1360.
4. Pastukhov A. I., Belorus A.O., Bukina Ya.V., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. Influence of technology conditions on the surface energy of porous silicon using the method of contact angle. Proc. of the 2017 Saint-Petersburg. IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 2017, pp. 1183–1185.
5. Permiakov N.V., Matyushkin L.B., Belorus A.O., Koshevoi V.L. Investigation of a program-controlled process of impregnation of porous semiconductors with silver nanoparticles to create an electrical contact. Proc. of the 2018 Saint-Petersburg. IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 2018, pp. 539–543.
6. Koshevoi V.L., Belorus A.O. Study of producing sensors based on porous layers of GaP: Te semiconductors with the use of electrodiffusion contacts. Proc. of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 2017, pp. 1406–1408.
7. Koshevoi V.L., Belorus A.O., Mikhailov I.I., Tarasov S.A., Solomonov A.V., Moshnikov V.A. Luminescent structures based on porous layers of gallium phosphide including embedded arrays of colloidal quantum dots of cadmium chalcogenides. Proc. of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 2017, pp. 1457–1459.