

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**УПРАВЛЯЕМЫЙ ГИДРОФОБНО/ГИДРОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС
ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки магистратуры 2 курса 2292 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Менеджмент высокотехнологичного инновационного производства и
бизнеса»
института физики

Удовенко Анастасии Владимировны

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Д.В. Терин

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2023

Введение. Пористые кремниевые структуры формируются различными методами химического и электрохимического травления. Возможные применения пористого кремния напрямую зависят от его свойств, поэтому он является наиболее перспективным материалом в областях нанoeлектроники, технологии плоских дисплеев, биохимических датчиков и адресной доставки лекарств.

Исследования в данной области имеют как практическое значение, контролируемое получение пористой структуры с заданными свойствами, так и теоретическое значение, фундаментальное понимание процессов, происходящих при травлении монокристаллической подложки с получением развитой пористой структуры.

За счет регулирования технологических режимов получения кремниевых пористых структур достигается возможность управления морфологией, а как следствие пористостью, различный диаметр пор будет придавать материалу как гидрофобные, так и гидрофильные свойства.

В случае, когда жидкость на поверхности образует угол больше 90° , принято считать такие поверхности гидрофобными, менее 90° гидрофильными. Благодаря гидрофобности пористый кремний становится перспективным материалом для применения в робототехнике, в качестве покрытий, что позволяет микророботам перемещаться по поверхности воды, а за счет отсутствия токсичности и возможности к биodeградации находит свое применение и в медицинских микроустройствах с антимикробным эффектом [1].

Целью выпускной квалификационной работы является исследование гидрофобно/гидрофильного баланса нанопористых кремниевых структур, полученных методом металл-стимулированного химического травления в растворе плавиковой кислоты.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- получение наноструктурированного кремния методом металл-стимулированного химического травления при γ – облучении *in situ*;

- исследование влияния концентрации серебра в растворе пассивации на получаемую пористую структуру;
- изучение морфологии поверхности образцов пористого кремния методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии;
- исследование спектров отражения полученных при γ – облучении образцов в видимой и ИК областях спектра;
- исследование гидрофобно/гидрофильных свойств пористой кремниевой матрицы.

Дипломная работа занимает 89 страницы, имеет 74 рисунка и 8 таблиц.

Обзор составлен по 34 информационным источникам.

Во введении рассматривается предмет исследования, обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи работы,

В первом разделе работы рассматриваются методы формирования пористого кремния, его основные свойства и применения. Более подробно описаны этапы метода металл-стимулированного химического травления монокристаллического кремния.

Во втором разделе работы описываются общие характеристики смачивания. Рассматриваются механизмы смачивания ровных, шероховатых и пористых поверхностей. Теоретически изложены модели смачивания по Касси-Бакстеру и Вентцелю. Описываются математические модели представления о динамическом угле смачивания.

В третьем разделе описываются методы исследования образцов пористого кремния. Для изучения морфологии поверхности использовались сканирующая и атомно-силовая микроскопия.

Методы спектроскопии в видимом и ИК-диапазоне позволили провести анализ изменения коэффициента полного и зеркального отражения пористой структуры от дозы облучения, на основе данных ИК-спектроскопии был определён состав поверхности пористого кремния.

Методом измерения краевого угла смачивания в данной работе были определены характеристики гидрофильности/гидрофобности поверхности

полученных структур. Для исследования динамического краевого угла смачивания (КУС) применялся прецизионный оптический тензиометр Theta Lite Optical Tensiometr TL 100, позволяющий в режиме реального времени проводить динамические измерения угла смачивания методом висячей капли.

В четвертом разделе рассматривается подготовка образцов к травлению, подготовка травящих растворов, технология получения пористого кремния методом металл-стимулированного химического травления для необлученных и облученных образцов. Описывается формирование пористого кремния при разной концентрации Ag в растворе пассивации.

В пятом разделе рассматриваются оптические свойства полученного нанопористого кремния, полученного при γ – облучении. Коэффициент отражения исследовался с помощью спектрофотометра СФ-56 в видимом диапазоне спектра и Фурье-ИК-спектрометра в ИК-диапазоне.

В шестом разделе рассматривается исследование параметров профиля поверхности для облученных и необлученных образцов с помощью сканирующей и атомно-силовой микроскопии.

В данном разделе рассматривается изменение шероховатости в зависимости от дозы облучения образцов.

Построена гистограмма распределения размера агрегатов серебра по размеру и зависимость среднего размера частицы серебра от времени пассивации.

В седьмом разделе рассматривается исследование гидрофобно/гидрофильных свойств поверхности пористой среды. Смачивание на шероховатых поверхностях по сравнению с гладкими имеет ряд особенностей. Причиной изменений данных показателей является наличие на поверхности микровыступов и отличие площади контакта жидкости и шероховатой поверхности в сравнение с гладкой.

Основное содержание работы

Для получения пористых структур были использованы кремниевые подложки р-типа, с удельным сопротивлением 1-5 Ом·см и кристаллографической ориентацией <111>. Предварительно, подложки были очищены в парах четыреххлористого углерода.

Были получены серии необлученных и облученных образцов.

Общая методика травления подложек монокристаллического кремния проходит в два этапа. Перед непосредственным погружением в травящий раствор образцы погружаются в раствор пассивации для осаждения агрегатов Ag на поверхность подложки, после чего на отведенное время помещаются в раствор травления на основе плавиковой кислоты [2].

Исследование влияния процесса пассивации серебра на поверхность кремния на получаемую структуру было рассмотрено двумя способами: а) время засева серебра; б) концентрация серебра в растворе. На первом этапе был для исследования влияния времени засева серебра, кремниевые подложки помещались в раствор для пассивации. Время погружения образцов второй серии составило 20, 40 и 120 секунд. Для выявления зависимости изменения морфологических свойств от концентрации серебра, были приготовлены растворы пассивации с уменьшенным содержанием серебра.

После этапа пассивации, все образцы помещались в раствор для травления и для очистки полученных структур от агрегатов серебра в течении 1 часа.

Структурные изменения образцов пористого кремния изучались с помощью сканирующего и атомно-силового микроскопа. Полученные результаты позволяют получить зависимости глубины вытравленного слоя пористого кремния от времени травления. По полученным данным была построена гистограмма распределения частиц серебра по размеру, а также средний размер агрегата серебра в зависимости от времени пассивации. Было принято решение об уменьшении концентрации серебра в растворе пассивации.

Динамический угол смачивания исследовался с помощью тензиометра Theta Lite Optical Tensiometr TL 100. Предварительно была проведена обработка кремниевых пористых структур в растворе перекиси водорода с ацетоном. Так как структуры долго находились на воздухе, первоначально поверхность пористого кремния была склонна к гидрофобности. По полученным зависимостям можно сделать вывод о гидрофилизации полученных структур пористого кремния после обработки в растворе перекиси водорода с ацетоном.

Для свежеполученных гидрофильных структур пористого кремния, проводилась обработка структур пористого кремния по технологии Ленгмюра-Блоджетт, наносились мономолекулярные слои 5,10,15,20-тетра(4-н-метилоксифенил) порфина в объеме $V=100$ мкл.

Заключение. Благодаря широкому набору подстраиваемых характеристик, подстраиваемых под конкретную задачу пористый кремний, получаемый преимущественно методами химического и электрохимического травления, может применяться в качестве элементов фотодетекторов, электрохимических сенсоров, а за счет отсутствия токсичности и возможности к биодegradации находит свое применение и в медицинских микроустройствах с антимикробным эффектом.

За счет отсутствия токсичности и возможности к биодegradации пористый кремний находит свое применение в медицинских микроустройствах с антибактериальным эффектом. Пористые кремниевые структуры так же пригодны для загрузки, транспортировки, хранения и эффективного высвобождения заключенных в них различных лекарственных веществ. Изменяя условия получения, можно обеспечить требуемые сорбционные характеристики для конкретного препарата [3].

В ходе проделанной работы были решены следующие задачи:

- Получена партия образцов наноструктурированного кремния методом металл-стимулированного химического травления при воздействии γ – излучения *in situ*.

- Получена партия необлученных образцов с различной концентрацией серебра в растворе пассивации. Исследование показало, что от время засева серебра зависит средний размер агрегата, формирующегося на поверхности монокристаллического кремния, что прямо влияет на получаемую кремниевую структуру.

Методом измерения краевого угла смачивания в данной работе были определены характеристики гидрофильности/гидрофобности поверхности полученных структур. Перед непосредственным измерением динамического краевого угла смачивания, склонные к гидрофобности, пористые структуры обрабатывались в растворе перекиси водорода с ацетоном в соотношении компонентов 9:1 с разными концентрациями перекиси водорода в растворе.

Полученные зависимости изменения динамического краевого угла смачивания позволяют сделать вывод о том, что изначально склонная к гидрофобности пористая структура кремния, в результате обработки проявляет гидрофильные свойства. Изменение краевого угла смачивания структур пористого кремния обработки в растворе перекиси водорода с ацетоном может свидетельствовать о каких-либо изменениях в морфологии поверхности, так и о изменении состава адсорбированных центров на поверхности образцов.

С целью получения поверхности с выраженными гидрофобными свойствами проводилась обработка свежеполученных гидрофильных структур пористого кремния по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Наносились мономолекулярные слои 5,10,15,20-тетра(4-н-метилоксифенил) порфина в объеме $V=100$ мкл. Полученные зависимости свидетельствуют об изменении динамического краевого угла смачивания, структуры стали более гидрофобными. Площадь контакта жидкость-твердое тело так же уменьшилась, в значение высоты объема жидкости, напротив, увеличилось.

Представленные результаты работы докладывались и обсуждались на:

- студенческой научной конференции института физики, 26 апреля 2021 г., г. Саратов;
- международной научной конференции Ломоносов 2021;

- международной научной конференции Ломоносов 2023;
- десятой всероссийской научной школе-семинара «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, материалами и биообъектами», 24 мая 2023 г., г. Саратов.

Список использованных источников

1 Кошевой, В. Л. Внедрение серебра в матрицу пористого кремния методом электро-термодиффузии / В. Л. Кошевой, А. О. Белорус, Л. Б. Матюшкин, И. М. Плешанов, П. В. Середин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – № 21. – С. 390-398.

2 Белобровая, О. Я. Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства наноструктурированного кремния, полученного методом металл-стимулированного химического травления *in situ* / О. Я. Белобровая, В. В. Галушка, В. С. Исмаилова, В. П. Полянская, В. И. Сидоров, Д. В. Терин, А. А. Машков // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. – 2020. – Т. 20, № 4. – С. 1-11.

3 Ксенофонтова, О. И. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / О. И. Ксенофонтова, А. В. Васин, В. В. Егоров, А. В. Бобыль // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, № 1. – С. 67-78.