



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Porėtojo silicio lustų, skirtų paviršiuje stiprinamos Ramano
sklaidos jutikliams, formavimas ir tyrimas**

Baigiamasis magistro studijų projektas

Monika Skukauskaitė

Projekto autorė

Doc. Dr. Asta Tamulevičienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Porėtojo silicio lustų, skirtų paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos jutikliams, formavimas ir tyrimas

Baigiamasis magistro studijų projektas
Medžiagų mokslas (6211FX009)

Monika Skukauskaitė

Projekto autorė

Doc. Dr. Asta Tamulevičienė

Vadovė

Laurynas Gilys

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas
Monika Skukauskaitė

Porėtojo silicio lustų, skirtų paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos jutikliams, formavimas ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Monika Skukauskaitė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Skukauskaitė, Monika. Porėtojo silicio lustų, skirtų paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos jutikliams, formavimas ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Asta Tamulevičienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Technologijų mokslai (F). Medžiagų technologijos (F03).

Reikšminiai žodžiai: porėtasis silicis, elektrocheminis ęsdinimas, sidabro nanodalelės, nusodinimas įmerkiant.

Kaunas, 2021. 54 p.

Santrauka

Šio magistro projekto tikslas yra įvertinti sidabro nanodalelių efektyvaus nusodinimo ant porėtojo silicio parametrus. Projekte naudotas porėtasis silicis suformuotas keičiant elektrocheminio ęsdinimo parametrus, t.y. elektrolite esančio vandenilio fluorida rūgšties koncentraciją ir srovės tankio vertes. Buvo įvertinta porėtojo silicio porų dydis, optinės bei vilgymo vandeniui savybės.

Porėtojo silicio atspindžio koeficiento analizė parodė, jog porėtas paviršius sumažina atspindžio koeficientą ir priklausomai nuo formavimo parametrų spektruose buvo stebimos interferencinės juostos. Porų suformavimas pakeitė silicio vilgymo kampą, kuris nuo hidrofobinio ($40,1^\circ$) pakito iki hidrofobinio ($122,6^\circ$) priklausomai nuo formavimo sąlygų.

21,3 nm \pm 8 nm skersmens sferinės sidabro nanodalelės buvo susintetintos cheminės redukcijos būdu naudojant užuomazgas. Buvo iširta kaip šios dalelės yra linkusios formuoti sluoksnius ant porėtojo silicio priklausomai nuo porų dydžio ir įmerkimo parametrų. Sidabro nanodalelių sluoksniai buvo formuojami trimis nardinimo metodo variacijomis: kontroliuojamas įmerkimas (kontroliuojamas įmerkimo ir ištraukimo greitis bei išlaikymo trukmė), įmerkimas į tirpalą ir išlaikymas nustatyta trukmę, bei lašo užlašinimas ant porėto silicio. Sidabro nanodalelės buvo nusodintos ant porėtojo silicio bandinių suformuotų elektrolite su 10% HF keičiant srovės tankį. Įvertinus nanodalelėmis padengtų paviršių vilgymo savybes nustatyta, jog papildomas sluoksnis sumažina porėtojo silicio vilgymo kampą. Porėtojo silicio lustai su sidabro nanodalelių sluoksniais įvertinti skenuojančios mikroskopijos analizės būdu ir nustatyta, kad naudojant kontroliuojamo įmerkimo metodą nanodalelės yra linkusios formuoti monosluoksnius nors ir nedideliuose plotuose (analizės plotas kito nuo $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ iki $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$). Kai porėtojo silicio porų skersmuo tampa didesnis nei dalelių dydis, dalelės nebestebimos ant paviršiaus ir nusėda poros gylyje. Įmerkiant į tirpalą ir išlaikius 2 h ištraukiant ant porėtojo silicio nusėda įvairaus dydžio nanodalelės ir jos linkusios išsidėstyti pavieniui, arba sudaryti mažesnes saleles. Formuojant sidabro nanodalelių sluoksnį paprasčiausiu būdu – užlašinant lašą ant silicio – paviršiuje matomi dalelių agregatai ir mažos pavienės dalelės.

Skukauskaitė, Monika. Formation and Analysis of Porous Silicon Templates for Surface Enhanced Raman Scattering Sensors. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. dr. Asta Tamulevičienė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Technology sciences (F), Technology of materials (F03).

Keywords: porous silicon, electrochemical etching, silver nanoparticles, dip coating.

Kaunas, 2021. 54 p.

Summary

The aim of this master's project is to evaluate the parameters of efficient deposition of silver nanoparticles on porous silicon. Porous silicon used in the project was formed by changing the electrochemical etching parameters, such as the concentration of hydrofluoric acid (HF) in the electrolyte and the current density values. The pore size, optical properties and water contact angle of porous silicon were evaluated.

Analysis of the reflectance of porous silicon showed that the porous surface reduces the reflectance and interference fringes were observed in the spectra depending on the formation parameters. Pore formation changed the water contact angle of silicon, which changed from hydrophilic (40.1°) to hydrophobic (122.6°) depending on the etching conditions (HF concentration and current density).

Spherical silver nanoparticles with a diameter of $21,3 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ were synthesized using seed-mediated growth approach. During the project, the tendencies of these nanoparticles to form layers on porous silicon surface was investigated. The deposition yield depends strongly on the pore size and immersion parameters. The layers of silver nanoparticles were formed by three variations of the dip coating method: controlled dip coating (controlled immersion and extraction rate and retention time), immersion in solution and retention after a specified time, and droplet application on porous silicon. Silver nanoparticles were deposited on porous silicon samples formed in an electrolyte with 10% HF by changing the current density. After evaluating wetting properties of nanoparticle-coated surfaces, it was found that the additional layer reduces the contact angle of porous silicon. Porous silicon templates with layers of silver nanoparticles were evaluated by scanning electron microscopy and it was found that nanoparticles tend to form monolayers in small surface areas using the controlled dip coating method (analysis area ranged from $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ to $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$). When the pore diameter of the porous silicon becomes larger than the particle size, the particles are no longer observed on the surface and settle in the pore. Nanoparticles of various sizes are deposited on the porous silicon when immersed in the solution and extracted after 2 h retention and tend to be distributed individually or form small islands. When forming a layer of silver nanoparticles in the simplest way - by applying a drop on silicon - particle aggregates and small individual particles are visible on the surface.

Turinys

Įvadas.....	7
1. Literatūros apžvalga	8
1.1 Porėtos medžiagos	8
1.1.1 Porėtasis silicis	8
1.1.2 Porėtojo silicio formavimas.....	8
1.2 Nanodalelės	9
1.2.1 Tauriųjų metalų nanodalelės.....	9
1.2.2 Sidabro nanodalelės	9
1.3 Kompozitai, sudėtyje turintys sidabro nanodalelių	10
1.3.1 Sidabro ir porėtojo silicio nanokompozitas	11
1.4 Sidabro ir aukso nanodalelių lydinys ant silicio	12
1.5 Nanokompozitų dangų formavimas.....	13
1.6 Dengimas įmerkiant.....	13
1.7 Cikliškas dengimas įmerkiant.....	13
1.7.1 Langmuir‘o – Blodget‘o principas	13
1.7.2 Landau – Levich dėsnis	14
1.8 Bandinio paviršiaus šiurkštumo įtaka dangos storiui	14
1.9 Nanodalelių persiskirstymas dangoje	14
1.10 Paviršiuje stiprinama Ramano sklaida.....	15
1.10.1 Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos padėklai.....	16
1.10.2 Paviršiuje stiprinama Ramano sklaida elektrocheminiu oksidavimu	16
2 Tyrimo objektas ir metodai.....	17
2.1 Porėtojo silicio formavimas.....	17
2.2 Sidabro nanodalelių sintezė	17
2.3 Sidabro nanodalelių nusodinimas ant porėtojo silicio	17
2.3.1 Nusodinimas įmerkiant kontroliuojamu būdu	18
2.3.2 Nusodinimas įmerkiant rankiniu būdu	20
2.3.3 Nusodinimas užlašinant.....	20
2.4 Vilgymo kampo matavimas.....	21
2.5 Šviesolaidinis spektrometras	23
2.6 Skenuojanti elektroninė mikroskopija	23
2.7 Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija	24
2.8 Vaizdų analizė ir duomenų apdorojimas	25
3 Rezultatai	26
3.1 Optinio atspindžio analizė	26
3.2 Vilgymo analizė.....	30
3.2.1 Neapdoroto silicio vilgymo analizė.....	30
3.2.2 Porėtojo silicio vilgymo analizė	30
3.3 Sidabro nanodalelių morfologijos analizė	36
3.4 Sidabro nanodalelių optinė analizė.....	38
3.5 Sidabro nanodalelių nusodinimas ant porėtojo silicio kontroliuojamo įmerkimo būdu....	38
3.6 Sidabro nanodalelių nusodinimas ant porėtojo silicio lustų rankinio įmerkimo būdu	43
3.6.1 Sidabro nanodalelių sluoksnio formavimas ant porėtojo silicio lustų užlašinant sidabro koloidinį tirpalą.....	45
3.7 Porėtojo silicio lustų, dengtų sidabro nanodalelių sluoksniu, vilgymo analizė.....	47
Išvados.....	49
Literatūros sąrašas	50
Padėka.....	54

Įvadas

Silicis yra vienas labiausiai paplitusių cheminių elementų. Tai yra dažniausiai naudojama medžiaga elektronikos pramonėje. Silicis pasižymi savybe sugerti infraraudonuosius, regimojo spektro ir ultravioletinius šviesos spindulius. Ši ypatybė leidžia išnaudoti didesnę šviesos energijos kiekį. Silicį ekonomiškai naudinga naudoti kaip fotokatalizatorių, kadangi jo apdorojimo technologija jau yra ištobulinta. Silicio dėka galimas neatspindinčių paviršių efektyvus panaudojimas šviesos absorbcijoje. Tačiau šis pritaikymas yra ribotas dėl silicio nestabilumo vandeninėje terpėje. Padidinti silicio stabilumą vandeninėje terpėje galima jį padengiant tauriųjų metalų, plačią draustinę juostą turinčių puslaidininkių, grafeno ar polimerų dangomis. Silicio struktūroje suformuojant nanoporas galima padidinti stabilumą bei pagerinti fotokatalitines savybes [1].

Porėtasis silicis pasižymi kitomis savybėmis nei paprastas silicis, pavyzdžiui, dideliu paviršiaus plotu [2] ir fotoluminescencija. Dėl šios ypatybės galimas pritaikymas mikroelektronikoje, optoelektronikoje, jutikliuose, elementuose, saulės elementuose ir biomediciniuose įtaisuose. Porėtojo silicio poringumas priklauso nuo formavimo būdo. Skirtingas poringumas turi įtakos šviesos atspindžio vertėms [3]. Kuo didesnis porėtumas, tuo mažesnis medžiagos mechaninis tvirtumas, optinis lūžio rodiklis ir elektrinis laidumas, todėl medžiaga tampa jautresnė kitoms cheminėms medžiagoms. Dėl padidėjusio jautrumo porėtasis silicis, pasižymintis itin dideliu porėtumu, gali lengvai oksiduotis [2].

Aukso, sidabro, platinos ir vario nanodalelės ant porėtojo silicio gali būti nusodintos spontaniškai, kadangi porėtasis silicis veikia kaip reduktorius, galintis redukuoti teigiamą redukcijos potencialą turinčius metalų jonus, kuomet porėtojo silicio lustai yra panardinami į metalo jonų vandeninį tirpalą.

Morfologinės nusodinto metalo sluoksnio savybės, kaip dalelių tankis ir dydis, priklauso nuo porėtos medžiagos morfologinių savybių (porų dydis) ir nusodinimo sąlygų. Pastarosios sąlygos apima nusodinimo laiką ir metalo dalelių koncentraciją tirpale [4].

Šio projekto tikslas yra ištirti sidabro nanodalelių nusodinimo efektyvumą ant porėtojo silicio priklausomai nuo porėtojo silicio porų dydžio ir nusodinimo metodo parametrų.

Tikslui pasiekti išskelti šie uždaviniai:

1. ištirti pradines porėtojo silicio plokštelių optinių ir vilgymo savybių priklausomybę nuo formavimo sąlygų;
2. nusodinti sidabro nanodaleles iš koloidinio tirpalo ant porėtojo silicio paviršiaus naudojant skirtingus nusodinimo parametrus;
3. įvertinti paviršiaus padengimo nanodalelėmis priklausomybę nuo porėtojo silicio paviršiaus morfologijos ir naudojamo nusodinimo metodo.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Porėtos medžiagos

Porėtoms medžiagoms būdingas gausus porėtumas, didelis paviršiaus plotas, mažas tankis bei kintanti cheminė sudėtis. Tokio tipo medžiagose poros įprastai tarpusavyje susijungia, o tai itin naudinga elektronų ir jonų pernašai, šviesos energijos virsmui chemine energija. Porėtos medžiagos struktūroje gali būti skirtingo dydžio poros, kurios pagal skersmenį skirstomos į mikroporas (<2 nm), mezoporas (2-50 nm) ir makroporas (>50 nm) [5]. Porėtas medžiagas panaudojant kaip pagrindą ar matricą galima pasiekti efektyvesnės katalizės [6], fotokatalizės, energijos kaupimo ir konvertavimo, adsorbcijos bei atskyrimo. Taip pat galimas panaudojimas dujų jutikliuose bei biomedicinoje [5], cheminiuose ir biologiniuose jutikliuose [7]. Šioms savybėms įtakos turi porų dydis bei struktūra [6]. Porėtų bandinių dengimas yra naudojamas skirtingoms technologijoms, tokioms kaip: apsauginėms sienų dangoms, popieriaus ir tekstilės pagrindu elektronikoje ir optikoje – kontaktinių lęšių dangoms [8]. Bandinių porėtumas lemia paviršiaus nelygumus, kurie turi įtakos dangų kokybei, kuomet jos formuojamos iš skystos terpės. Taip yra dėl nelygumų gebėjimo pakeisti bandinio paviršiaus chemines savybes ir skystos dangos hidrodinamines savybes [8]. Bandinių porėtumas pagerina adheziją su kitomis medžiagomis [9]. Dėl šių išvardintų priežasčių svarbu įvertinti bandinio porėtumo įtaką dengimo procesui [8].

1.1.1 Porėtasis silicis

Nanodydžio porėtasis silicis yra puslaidininkinė medžiaga, susidedanti iš porėtos amorfinės struktūros, kurioje įsiterpę silicio nanokristalai. Šiai medžiagai, kaip ir kitoms nanostruktūroms yra būdingas didelis paviršiaus plotas, todėl nanodydžio porėtasis silicis gali būti naudojamas kaip puikus pagrindas puslaidininkių – metalų kompozitams gaminti [10]. Taip pat dėl tos pačios priežasties ir dėl vienodo porų dydžio silicis gali būti naudojamas kaip katalizatoriaus pagrindas [11]. Šiam panaudojimui porėtasis silicis tinkamas ir dėl to, kad yra termiškai ir chemiškai stabilus bei pasižymi nedideliu tankiu [12] ir nedideliu svoriu [13].

Porėtasis silicis, turintis iki 50 nm dydžio poras, pasižymi dideliu paviršiaus plotu, todėl tinkamiausias naudoti kaip pagrindas katalitinėmis savybėmis pasižyminčioms medžiagoms. Gaminant nanoporėtąjį silicį svarbu hierarchinė porų struktūra siekiant pusiausvyros tarp paviršiaus ploto ir porų talpos [12].

Porėtojo silicio dioksido medžiagos pasižymi biologiniu suderinamumu ir gebėjimu biologiškai suirti, todėl gali būti pritaikomos biomedicinoje, kuomet biosilicis yra išgaunamas iš augalų, pavyzdžiui, asiūklio – *Equisetum sp.* [7]. Porėtojo silicio ir sidabro nanokompozitai yra puikus tyrimų objektas dėl plataus pritaikymo optoelektronikoje, katalizėje, fotonikoje ir biojutikliuose [10].

1.1.2 Porėtojo silicio formavimas

Porėtasis silicis gali būti išgaunamas skirtingais metodais: elektrocheminiu ėsdinimu, dėmių ėsdinimu, cheminiu ėsdinimu dalyvaujant metalams, reaktyviuoju jonų ėsdinimu, apdorojant lazeriu, chemine oksidacija-redukcija [3].

Elektrocheminis ėsdinimas vandenilio fluorida (HF) rūgštimi yra pranašus metodas, kadangi silicio paviršiuje galima gauti vienodo dydžio poras [14]. Vandenilio fluorida rūgštis tirpdo stiklo fazę reaguodama su silicio dioksido matrica. Susiformuoja lakios silicio fluorida druskos ir porėta silicio

struktūra [15]. Porų dydis priklauso nuo elektrocheminio ėsdinimo trukmės, priešingai nei porėtojo silicio struktūra. Ilginant proceso trukmę gaunamos didesnės poros. Paraleliai ilginant ėsdinimo trukmę, stiprėja Ramano sklaidos spektro signalas [14]. Po ėsdinimo vykdomas gautų bandinių valymas ultragarsinėje distiliuoto vandens vonelėje [15], siekiant pašalinti HF perteklių [16].

Hierarchinį porėtąjį silicį išgauti galima naudojant kietą šablona, pavyzdžiui, polimerines medžiagas. Šablonas yra pamerkiamas į tirpalą, iš kurio išgaunamas silicis. Vykstant zolio gelio procesui silicio pirmtako dalelės vienodai adsorbuojamos ant šablono paviršiaus. Tuomet vykstant kieto šablono pašalinimo ir kalcinacijos reakcijoms susidaro mikro, mezo ir makro poros. Tačiau šis metodas pilnai neužtikrina, kad susidariusių klasifikuoto dydžio porų pasiskirstymas visiškai atitiks hierarchinio porėtojo silicio struktūrą [12].

1.2 Nanodalelės

Nanotechnologijose apibrėžta galimybė dirbti su medžiagomis, kurių dydis yra nuo 1 iki 100 nm [17]. Nanomedžiagos gali būti skirstomos į: tauriųjų metalų, kitų metalų, metalų oksidų ir metalų sulfidų [18]. Daugybė nanomedžiagų yra natūraliai randamos gamtiniuose šaltiniuose. Tokios medžiagos gali susidaryti tam tikrų procesų metu, pavyzdžiui vykstant gaisrams ar ugnikalnių išsiveržimams. Taip pat šiai medžiagų grupei priklauso baltymai, fermentai, DNR ir kitos nanodydžio dalelės [17]. Nanodalelės, kurios nėra randamos gamtoje, gali būti sintetinės skirtingais būdais: mechaniškai smulkinant didesnes struktūras ar lydant, fizikiniu ar cheminiu nusodinimu iš garų fazės, zolio-gelio chemine sinteze bei degimo proceso metu [17].

Nanomedžiagos plačiai pritaikomos katalizėje, kuro elementuose, aplinkosaugoje ir jutikliuose dėl joms būdingų išskirtinių optinių ir elektroninių savybių, būdingo didžiulio paviršiaus ploto ir tūrio santykio, didelio stabilumo, gana paprasto sintezės proceso [18].

1.2.1 Tauriųjų metalų nanodalelės

Tauriųjų metalų (aukso, paladžio, platinos, sidabro, rutenio, rodžio, osmio ir iridžio) nanodalelės pasižymi puikiu suderinamumu su biologinės kilmės medžiagomis. Dėl šios priežasties galimas pritaikymas gamtos mokslų srityje: žaizdų gydymui, vaistuose nuo vėžio, kaip antimikrobinė medžiaga bei vizualizavimo metuose. Tauriųjų metalų nanodalelės įprastai yra sintetinės iš šių metalų druskų pirmtakų juos redukuojant papildomu junginiu [18]. Toksinis šių dalelių poveikis dar nėra iki galo ištirtas [17]. Siekiant išvengti toksiškumo arba jį bent maksimaliai sumažinti, daugelyje tyrimų imta naudoti biologinės sintezės būdą, kurio proceso metu yra naudojamos biologinės kilmės medžiagos, atliekančios reduktoriaus ir stabilizatoriaus vaidmenį bei paviršių padengianti medžiaga, kuri atlieka apsauginę funkciją užkirsdama kelią dalelių aglomeracijai [18]. Vienos plačiausiai naudojamų yra sidabro nanodalelės [12].

1.2.2 Sidabro nanodalelės

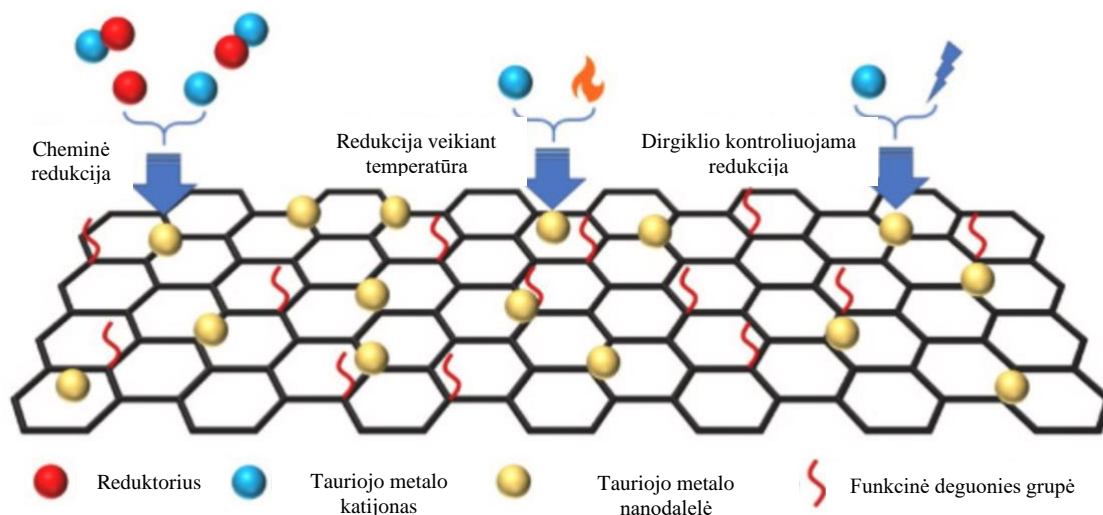
Sidabro nanodalelėms būdingos išskirtinės fizikinės, cheminės [19] ir katalitinės savybės [20]. Katalitinis sidabro nanodalelių aktyvumas priklauso nuo dalelės dydžio – mažesnėms dalelėms būdingas didesnis aktyvumas dėl didelio paviršiaus ir tūrio santykio [12]. Kaip ir visoms nanodalelėms, būdinga ypatybė – didelis paviršiaus plotas, dėl kurio nanodydžio dalelės pasižymi skirtingomis savybėmis nuo įprastų makrodydžio metalams. Antimikrobinės savybės yra būdingos

tiek sidabro nanodalelėms, tiek makrodydžio metalinei struktūrai [19]. Dalelės yra naudojamos vienos, sujungtos su kitomis medžiagomis ar integruotos į kitas struktūras [21].

Sidabro nanodalelės naudojamos kosmetikoje kaip antioksidantas, agronomijoje kaip biocidas, taip pat inžinerijoje [21], biochemijos, cheminių jutiklių [12], aplinkosaugos, maisto ir elektronikos srityje [22]. Be to, taikomos medicinoje ir farmacijoje kaip chemoterapinis vaistas gydyti prostatos, krūtų, kiaušidžių ir kraujo vėžiui bei medicininėms vizualizacijoms. Priešvėžinės ir antioksidacinės savybės ypač išryškėja, kuomet sidabro nanodalelės sintetamos biologiniu būdu [21], panaudojant gamtoje randamus šaltinius: augalus ar mikroorganizmus [19]. Kiti sidabro nanodalelių sintezės metodai yra: cheminis, elektrocheminis, spinduliavimo, fotocheminis. Didžiausias jų trūkumas, palyginus su biologine sinteze yra tas, kad pastaroji yra draugiška gamtai, priešingai nei kiti išvardyti metodai [20]. Biologinės sintezės būdu išgaunant nanodaleles, proceso metu dažnai naudojami augalų, pavyzdžiui, kamparinio cinamono, ekstraktai [18].

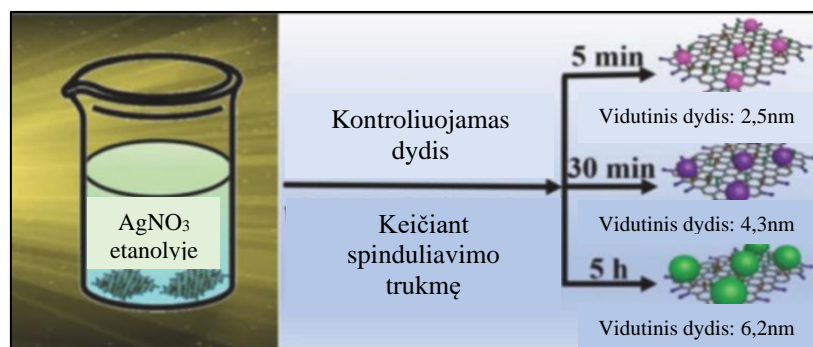
1.3 Kompozitai, sudėtyje turintys sidabro nanodalelių

Sidabro nanodaleles nusodinant ant kitos medžiagos, ją naudojant tarsi pagrindą, galima gauti skirtingus nanokompozitus. Tokios kompleksinės struktūros yra naudingos, kadangi neleidžia sidabro nanodalelėms aglomeruoti tarpusavyje, užtikrina didesnę dalelių stabilumą, didesnę katalitinę aktyvumą bei tinkamumą perdirbimui. Pagrindu gali būti naudojamos tokios medžiagos, kaip grafeno oksidas, anglies nanovamzdeliai ar boro nitridas. Sidabro nanodalelės ant grafeno lakšto gali būti susintetintos redukcijos būdais (1 pav.): chemine, veikiant temperatūrai, spinduliavimu šviesa arba mikrobangomis. Grafeno oksidas per sudėtyje esančias oksido funkcines grupes pritvirtina sidabro nanodaleles neleiddamas joms agreguotis [23].



1 pav. Tauriojo metalo nanodalelių nusodinimo ant grafeno oksido lakšto schema [23].

Redukcijos, vykstančios aukštoje temperatūroje, privalumas yra galimybė sintezei vykti aukštesnėje temperatūroje, net iki 500°C, ir per gana trumpą laiką (pakanka 30 minučių). Kitas redukcijos metodas – spinduliavimas šviesa ar mikrobangomis, yra draugiškas aplinkai, gaunamų nanodalelių dydis ir skirstinys gali būti reguliuojamas keičiant spinduliavimo trukmę (2 pav.) ar intensyvumą. Veikiant sidabro druskos tirpalą šviesa arba mikrobangomis ilgesnį laiką, galima išgauti didesnes nanodaleles [23].



2 pav. Reguliuojamo dydžio sidabro nanodalelių ant grafeno oksido sintezės schema [23]

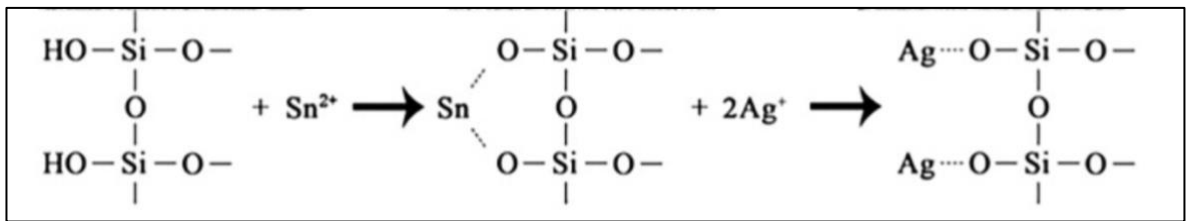
1.3.1 Sidabro ir porėtojo silicio nanokompozitas

Nanokompozitų tyrimai yra populiarūs dėl pritaikymo fotonikoje, kuro elementuose, superkondensatoriuose, fotovoltiniuose elementuose, įtampos jutikliuose, elektromagnetiniuose detektoriuose, plonasluoksniuose tranzistoriuose, dujų jutikliuose, tiesinėje optikoje, medicinoje, akumuliatoriuose ir infraraudonųjų spindulių detektoriuose [24]. Priklausomai nuo metodo, kaip sintetinamas sidabro ir porėtojo silicio nanokompozitas, priklauso fizikocheminės medžiagos savybės. Galimas išgauti skirtingo storio, morfologijos ir vientisumo kompozitą, šios ypatybės daro įtaką medžiagos elgsenai, todėl tikėtinas skirtingas pritaikymas [10].

Itin mažo dydžio sidabro nanodalelės pasižymi didele paviršiaus energija. Dėl to dalelės yra linkusios aglomeruotis, todėl mažėja paviršiaus ploto ir tūrio santykis, ko pasekoje silpnėja ir katalitinis aktyvumas. Dėl šios nepageidautinos ypatybės sidabro nanodalelės yra nusodinamos ant kitos medžiagos, ją naudojant kaip pagrindą. Taip galima išvengti dalelių aglomeracijos [12]. Sidabro nanodaleles nusodinamas ant porėtojo silicio, padidinamas pastarosios medžiagos elektrinis laidumas ir tvirtumas. Šios savybės taip pat prisideda apsaugant daleles nuo aglomeracijos [13]. Sidabro nanodalelės gali gausiai nusėsti ant porėtojo silicio paviršiaus dėl jam būdingo didelio paviršiaus ploto. Sidabro nanodalelių nusodinimas gausiai tyrinėtąs siekiant sukurti aktyvų paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos padėklą. Didžioji dalis metalų jonų yra redukuojama ant porėtojo silicio paviršiaus, arba šalia porų, o ne porų viduje, kadangi metalų jonų redukcija vyksta greičiau nei difuzija [25].

Nusodintų metalinių nanodalelių morfologija (tankis ir vidutinis dalelių dydis) priklauso nuo porėtojo silicio padėklo struktūros, kurią lemia elektrocheminio ėsdinimo parametrai, ir dalelių nusodinimo sąlygų: nusodinimo trukmės ir koloidinio tirpalo koncentracijos. Nusodintų dalelių dydis tiesiogiai priklauso nuo nusodinimo tirpalo koncentracijos [25]. Ant porėtojo silicio nusodinant metalų, pavyzdžiui, sidabro, nanodaleles pakinta porėtojo silicio elektrinio laidumo ir optinės savybės. Dėl šių savybių gausu šios struktūros tyrimų siekiant pritaikyti saulės jėgainėse naudojamuose fotovoltiniuose elementuose. Sidabro nanodaleles nusodinant ant porėtojo silicio pasiekiamas didesnis saulės elementų galios efektyvumas.

Ant porėtojo silicio galima nusodinti sidabro nanodaleles, kurios veiktų kaip katalizatorius. Nanodalelių sintezei galimi keletas būdų. Vienu metodu pirmiausia atliekamas porėtojo silicio aktyvavimas įskiepiant Sn^{2+} jonus. Tuomet vykstant redukcijos reakcijoms sidabro nanodalelės yra paverčiamos jonizuota forma ir prijungiamos prie silicio pagrindo. Katalitinis aktyvumas priklausys nuo sidabro nanodalelių dydžio – kuo jos mažesnės – tuo katalitiškai aktyvesnės [12].



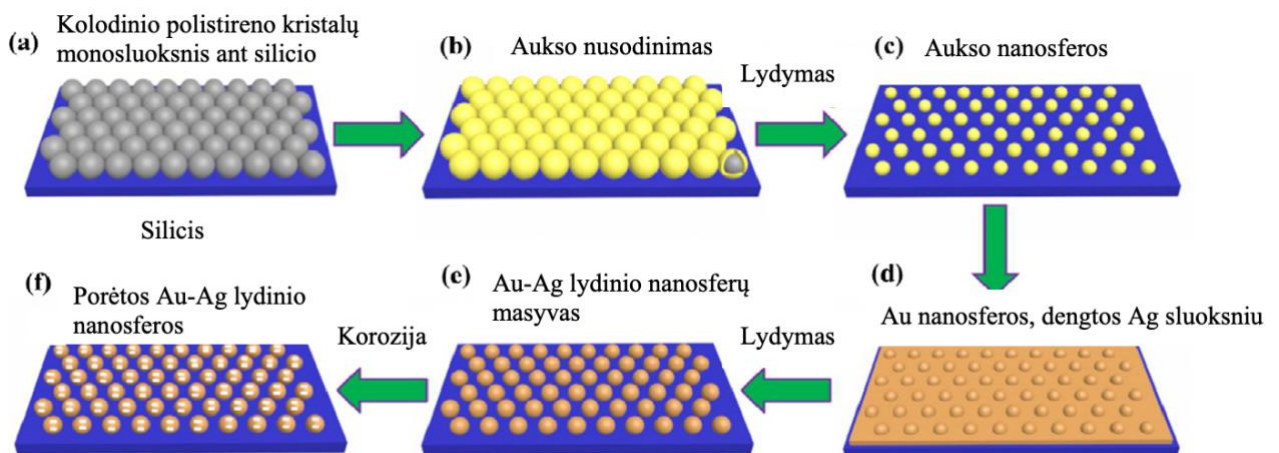
3 pav. Sidabro nanodalelių nusodinimo ant porėtojo silicio proceso schema, nurodant chemines struktūras [12]

Kitas būdas gauti sidabro nanodaleles ant porėtojo silicio yra Stöber'io metodas. Jo metu tetraetilortosilikatas yra sumaišomas su etanolio ir amonio vandeniniu tirpalu [13]. Šiame procese tetraetilortosilikatas veikia kaip silicio pirmtakas, o amonio junginiai kaip katalizatorius [26]. Mišinys net keletą valandų yra maišomas, tuomet centrifuguojamas ir užpilamas natrio šarmo tirpalu bei maišomas 12 valandų [13]. Po ėsdinimo gaunamos porėtos silicio sferinės nanodalelės, kurios sumaišomos su N-aminoetilaminopropiltrimetoksisilanu ir etanoliumi, tuomet mišinys maišomas 12 valandų. Po to supernatantas nucentrifuguojamas, nuosėdos užpilamos 50 ml 100 mM sidabro nitrato, o po kurio laiko ir 0,1 g/ml 50 ml gliukozės tirpalu. Po maišymo fazės ir papildomo centrifugavimo galiausiai gaunamas sidabro ir porėtojo silicio nanokompozitas [13].

1.4 Sidabro ir aukso nanodalelių lydinys ant silicio

Sidabro ir aukso nanodalelių lydinys pasižymi ryškiomis plazmoninėmis savybėmis, mažu citotoksiškumu, padidėjusiu cheminiu stabilumu [27] ir Ramano sklaidos stiprinimu [28].

Sidabro ir aukso lydinio nanodalelės ant silicio gali būti susintetintos per keletą etapų. Pirmą pagaminamas aukso nanosferų sluoksnis nusodinimo ir kaitinimo procesų metu šablonu naudojant koloidinį polistireno nanosferų monosluoksnį. Tuomet vykstant sidabro sluoksnio nusodinimo ir kaitinimo reakcijoms, ant silicio substrato suformuojamas aukso ir sidabro nanosferų lydinys. Po cheminio ėsdinimo azoto rūgštimi reakcijų gaunamos porėtos bimetalinės nanosferos. Galima išgauti skirtingą porų dydį turinčias daleles priklausomai nuo cheminio ėsdinimo trukmės, kurio metu formuojasi porėta struktūra [28].



4 pav. Aukso ir sidabro nanosferų lydinio sintezės ant silicio schema

1.5 Nanokompozitų dangų formavimas

Taikant dengimo įmerkiant metodą galima paruošti nanokompozitų dangas, naudojant polimerų tirpalą, kuriame pasklidusios koloidinės nanodalelės. Po mirkymo ištraukus bandinį iš tirpalo ir jam nudžiūvus, paviršiuje susiformuoja nanokompozitinė plėvelė. Kai nusodinimas vyksta iš koloidinės dispersijos, dangos storis labai priklauso nuo ištraukimo greičio, kadangi sluoksnio storiui labai didelę įtaką daro garų kiekis bandinio ištraukimo etape [29].

1.6 Dengimas įmerkiant

Dengimas įmerkiant yra nesudėtingas ir nebrangus metodas [10], taikomas ir laboratorijose, ir pramonėje [8], kadangi gana paprastai gali būti automatizuojamas [29]. Šiuo metodu galima gauti funkcionalias plonas dangas [10], kurios apsaugotų nuo korozijos, būtų tinkamos paviršiaus apdailai [8] ar net biomedicininiam implantams [29]. Dengimas įmerkiant pralenkia kitus metodus gebėjimu tolygiu sluoksniu padengti skirtingo dydžio [30] ir netaisyklingos formos bandinius. Taip pat procese nereikalinga sudėtinga įranga [8]. Metodu galima gauti plonas dangas. Įmirkymo procesas ir sintetamos dangos storis gali būti lengvai reguliuojami keičiant tirpiklį, tirpiklio garų koncentraciją ir ištraukimo greitį [10], [29]. Nuo ištraukimo greičio priklauso nusodinimo režimas. Esant mažam ištraukimo greičiui, nusodinimas vyksta kapiliariniu būdu, o dideliame – varvėjimo būdu [29].

Dengimo įmerkiant metodo esmė yra dangos formavimas ant pagrindo jį įmerkiant į dengiamosios medžiagos tirpalą [10] ir ištraukiant iš tirpalo tolygiu greičiu [29]. Galima gauti homogenišką arba tam tikros tekstūros sluoksnį. Gautos dangos vientisumas ir tolygumas labai priklauso nuo skysčio savybių, drėkinimo ir ypač nuo greičio, kuriuo ištraukiamas bandinys iš skysčio po mirkymo. Danga ant pagrindo formuojasi ištraukiant plokštelę iš nusodinamojo tirpalo vykstant garavimui ir esant slėgių skirtumui [31]. Ištraukus bandinį iš tirpalo, dangos sluoksnio storis sumažėja dėl vykstančio garavimo proceso [30]. Dangų, formuojamų iš niutoninių skysčių, storis taip pat priklauso nuo skysčio klampos, paviršiaus įtempio ir gravitacijos pagreičio [30]. Labai sudėtinga kontroliuoti gaunamos dangos sluoksnio vientisumą, lyginant sluoksnio storį viršutinėje ir apatinėje dalyse [31].

1.7 Cikliškas dengimas įmerkiant

Cikliško dengimo įmerkiant metodas paremtas pakartotiniu pagrindo įmerkimu į dengiamosios medžiagos tirpalą. Pavyzdžiui, šiuo būdu galimas nanoporėto silicio pagrindo pakartotinis įmerkimas į sidabro jonų tirpalą siekiant išgauti minėtų medžiagų nanokompozitą [10]. Pakartotinai įmerkiant į tirpalą bandinį galima išgauti gana storas dangas, net apie 1 μm . Šiuo metodu sintetinant porėtojo silicio ir sidabro nanokompozitą, gaunama gana ryškus sidabro dalelių įsiskverbimas giliau į porėtojo silicio sluoksnį dėl stipriai veikiančių klampos jėgų. Didinant įmerkimo ciklų skaičių, sidabro dalelių koncentracija dangoje didėja [10].

1.7.1 Langmuir'o – Blodget'o principas

Dengimas įmerkiant gali būti atliekamas taikant Langmuir'o – Blodget'o principą, kuomet paruošiamas tirpalas, paviršiuje turintis paviršiaus aktyvių medžiagų (angl. *surfactants*) sluoksnį. Judanti bandinio plokštelė yra padengiama paviršiaus aktyvių medžiagų sluoksniu, ją panardinus ir ištraukus iš tirpalo [31]. Metodas yra laikomas itin efektyviu formuojant medžiagų monosluoksnius ant bandinių [32].

1.7.2 Landau – Levich dėsnis

Landau – Levich dėsnis – tai vienas pirmųjų teorinių analizės modelių, kuriuo galima įvertinti dengimą įmerkiant ant lygaus bandinio [8]. Pagal šį modelį bandinį traukiant iš tirpalo formuojasi skysčio meniskas, kuomet bandinys sąveikauja su skysčiu ir oru [33]. Jis tarsi padalija tirpalą į dvi zonas: horizontalią ir vertikalią. Horizontali zona, esanti toliau nuo bandinio, laikoma statine, o vertikali – esanti prie pat – tempimo [8]. Paprastai tariant, tirpalo sluoksnio storis einant žemyn bandiniu storėja [31]. Dangos sluoksnio storiui įtakos turi bandinio paviršiaus šiurkštumas, todėl teoriškai apskaičiuotas storis skirsis nuo eksperimentiškai įvertinto [34].

Niutoniniams skysčiams Landau – Levich'o lygtis (1) gali būti pritaikoma apskaičiuoti teoriniam dangos sluoksnio storiui, atsižvelgiant į skysčio fizikines savybes:

$$h = 0,94 \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma LV^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}}; \quad (1)$$

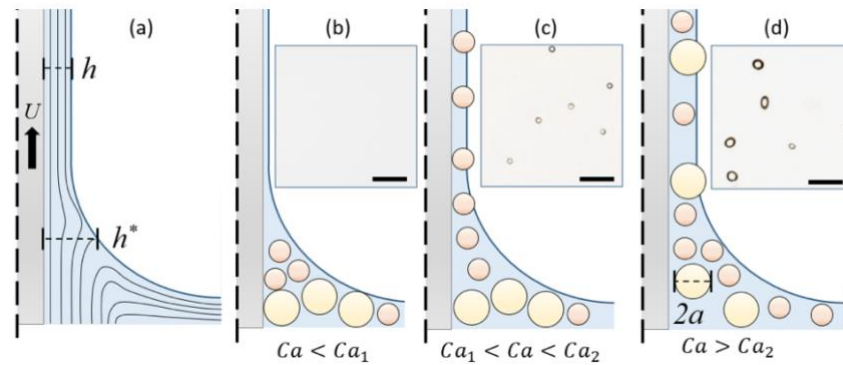
čia h –tirpalo klampa, n –greitis, kuriuo ištraukiamas bandinys iš tirpalo, g –skysčio-garų paviršiaus įtempis, ρ –tirpalo tankis, g –gravitacijos pagreitis.

1.8 Bandinio paviršiaus šiurkštumo įtaka dangos storiui

Bandinio šiurkštumas daro poveikį paviršiaus energijai bei paviršiaus hidrofobinėms savybėms. Bandinio šiurkštumas lemia skysčio kiekį ant paviršiaus bei formuojamos dangos storį. Kuo didesnis paviršiaus šiurkštumas, tuo labiau paviršius yra hidrofobinis, kol pasiekia ribinę reikšmę, kuomet dar didėjant šiurkštumui, hidrofobiškumas ima mažėti [30]. Kuomet naudojamas bandinys, turintis porų, reikia atsižvelgti į paviršiaus laidumą, kadangi jam didėjant, dangos, esančios virš tirpalo, tėkmės stabilumas yra prarandamas [35].

1.9 Nanodalelių persiskirstymas dangoje

Nanodalelės gali pasiskirstyti nevienodai gautoje dangoje dėl jų koncentravimosi meniske. Tuomet gaunama skirtinga nanodalelių koncentracija išdžiūvusioje dangoje palyginus su tirpalu [29]. Nanodalelės priklausomai pagal dydį gautoje dangoje pasiskirto nevienodai dėl veikiančių skirtingų jėgų. Klamos jėgos traukia nanodaleles prie bandinio paviršiaus, kai bandinys yra traukiamas iš tirpalo. O kapiliarinės jėgos trukdo didesnėms nanodalelėms patekti į dangos sluoksnį priešindamosi skysčio menisko deformacijai. Dalelių dydis daro įtaką tiek klamos jėgoms, tiek kapiliarinėms jėgoms, tik skirtingu laipsniu. Atsižvelgiant į nanodalelių dydį reiktų nustatyti kapiliarinio skaičiaus (Ca) ribas, siekiant nusodinti norimas nanodaleles iš tirpalo. Kapiliarinis skaičius apibūdinamas kaip skysčio klamos ir bandinio ištraukimo greičio santykis su paviršiaus įtempiu. Esant labai mažam kapiliariniam skaičiui, nanodalelės nebus nusodintos ant bandinio. Kai kapiliarinis skaičius vidutinis, galima nusodinti mažas nanodaleles, kai didelis – kartu nusodinti galima ir mažas, ir didesnes daleles [33].



5 pav. Skysčio srautas, kai bandinio ištraukimo greitis U , dangos storis h bei dangos storis nejudančioje skysčio srauto dalyje, ties menisku, h^* ; b) esant mažam kapiliariniam skaičiui, nanodalelės į skysčio srautą nepatenka; c) esant vidutiniam kapiliariniam skaičiui, santykinai mažos nanodalelės patenka į skysčio srautą; d) esant dideliame kapiliariniam skaičiui, santykinai mažos ir didelės nanodalelės patenka į skysčio srautą [33]

1.10 Paviršiuje stiprinama Ramano sklaida

1974 m. pirmą kartą literatūroje paminėta paviršiuje stiprinama Ramano sklaida, o nuo 1990 m. išleistas gausus kiekis pranešimų, tiriant pasireiškusių spektrą vienoje molekulėje bei pagreitį įgavo eksperimentai nanotechnologijų srityje. Paviršiuje stiprinamai Ramano sklaidai atsidūrus tyrėjų dėmesio centre, ėmė gausėti ne tik žinių apie reiškinį, bet buvo tobulinama ir įranga – Ramano spektroskopai [36]. Paviršiuje stiprinama Ramano sklaida, palyginus su įprasta Ramano spektroskopija, yra vertinama kaip itin perspektyvi didelio jautrumo technologija dėl sustiprinto vibracinės sklaidos intensyvumo. Toks sustiprinimas nutinka molekulėms esant šalia nanodydžio šiurkštaus paviršiaus arba nanodydžio tauriųjų metalų koloidinių suspensijų. Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos aktyvumui ir jautrumui stipriai pasireikšti svarbus yra nanodalelių dydis, kuris turi būti didesnis nei 50 nm, bei atstumas tarp dalelių, kuris turi būti mažesnis nei 10 nm. Pastarasis atstumas, vadinamasis „karštas taškas“ (angl. *hot spot*), sukuriama nanodydžio tauriųjų metalų koloidų suspensijose. Tai yra uždara zona, kurioje pasireiškia didelis lauko intensyvėjimas, sukeltas lokalizuotų paviršiaus plazmonų rezonanso [37].

Paviršiuje stiprinama Ramano sklaida taikoma molekulėms aptikti, jas identifikuojant, surenkant informaciją apie cheminę struktūrą bei suteikiant įžvalgų apie galimą sąveiką tarp molekulės ir nanostruktūruoto paviršiaus. Ramano sklaidos gana žymus trūkumas yra silpnas analitinis signalas arba prastas užfiksuoto signalo atkuriamumas, todėl vis dar yra kur tobulinti šį įrankį atpažįstant molekules. Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos signalas yra stiprinamas elektromagnetiniu ir cheminiu mechanizmu. Elektromagnetinė Ramano sklaidos dalis susijusi su paviršiaus plazmonų rezonanso savybe stiprinti elektromagnetinį lauką metalinės nanostruktūros paviršiuje. Cheminis mechanizmas susijęs su elektronų krūvių perdavimu tarp adsorbuotos molekulės ir nanodalelių bandinio paviršiaus. Pastarasis mechanizmas silpniau stiprina Ramano sklaidos signalą nei prieš tai minėtasis [38]. Cheminis mechanizmas remiasi pagrindinės ir sužadintos būsenos elektronų krūvio pernaša tarp adsorbuotos molekulės ir metalo, ją įvertinti yra gana sudėtinga [39].

Paviršiuje stiprinamą Ramano sklaidą galima gauti stiprinant elektrinį lauką pavienėse nanodalelėse, tačiau siekiant išgauti stipresnį signalą nanodydžio molekulės galima patalpinti tarp dviejų metalinių dalelių susidarant „karšties taškams“. Pastarieji gali būti sukurti ne tik tarp nanodalelių, bet ir

nanodalelių sandūroje su plokščiu metalo paviršiumi. Tuomet sklaidos stiprumas priklauso nuo atstumo tarp dalelės ir metalo paviršiaus [39].

Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos stiprumui didelę įtaką turi nanodalelės morfologinės savybės, ypač dalelės forma. Pasitelkiant elektromagnetinio skaičiavimo metodiką sumodeliuoti bandiniai, sudaryti iš išrikiuotų aukso nanodalelių masyvų. Nustatyta, kad paprastesnės morfologijos nanodalelės, tokios kaip sferos ir lazdelės, esančios dalelių masyve stiprina Ramano sklaidą labiau. Taip pat nemažą įtaką daro nanodalelių išsidėstymas ant bandinio – kuo tankiau išsidėsčiusios dalelės, tuo žymesnis Ramano sklaidos stiprinimas. Palyginus su pavienių nanodalelių elgsena, sudėtingesnės struktūros dalelės, pavyzdžiui, žvaigždės, labiau stiprina Ramano sklaidą [39].

Paviršiuje stiprinama Ramano sklaida naudojama jutikliams, kurių principas remiasi išsklaidytos netamprios šviesos sklaidos sustiprinimu paviršiuje esančių molekulių, joms esant adsorbuotoms ant sidabro ar aukso nanodalelių [39]. Reiškinyms pritaikomas medicininioje, analitinėje chemijoje, aplinkosaugoje [38], elektrochemijoje, katalizėje, biologijoje, meno išsaugojime bei medžiagų moksle [39].

1.10.1 Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos padėklai

Pagrindiniai paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos padėklai yra: metalinės nanodalelės suspensijoje arba koloidiniuose tirpaluose, ant kieto pagrindo esančios metalinės nanodalelės ir nanostruktūros, fiksuotos ant kieto litografinio pagrindo. Nanostruktūros, pagamintos elektrocheminiu arba litografiniu būdu, yra apibrėžtos struktūros, dydžio, formos ir aiškaus išsidėstymo kitų dalelių atžvilgiu, esant apibrėžtiems tarpams tarp jų [37].

Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos pagrindai pasižymi keletu trūkumų. Naudojant aukso nanomedžiagas, jos pasižymi silpnesniu Ramano sklaidos stiprinimu lyginant su sidabro nanodalelėmis. Tačiau naudojant sidabro nanodaleles stipriau pasireiškia biologinis toksiškumas. Kuomet naudojamos sidabro ir aukso lydinio nanomedžiagos, vyksta negrįžtama dalelių agregacija [27]. Siekiant išvengti nepageidautinos nanodalelių tarpusavio sąveikos, prie jų struktūros gali būti prijungiamos funkcinės grupės arba kiti elementai [17]. Aukso ir sidabro lydinio atveju, nanodaleles įterpus į porėtąjį silicį, užkertamas kelias nepageidaujamai agregacijai [27].

1.10.2 Paviršiuje stiprinama Ramano sklaida elektrocheminiu oksidavimu

Taip pat atrastas paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos elektrocheminiu oksidavimu reiškiny, kuriuo stiprinamas Ramano signalas oksiduojant sidabro elektrodą elektrolitinėmis sąlygomis. Šis mechanizmas siejamas su sąveika tarp molekulių ir susiformavusių sidabro struktūrų bei dėl taikomo potencialo indukuota adsorbcija. Reiškiny dar nėra gerai ištirtas, todėl dar nėra visiškai aiškus veikimo mechanizmas. Yra žinoma, kad paviršiuje stiprinamai Ramano sklaidai elektrocheminiu oksidavimu įtaką daro cheminio junginio pakaito grupė. Molekulėms, turinčioms funkcinę grupę, pasižymintį stipresnėmis elektronų akceptorinėmis savybėmis, būdingas didesnis signalo stiprinimas. Taip pat signalo stiprinimas priklauso nuo funkcinių grupių išsidėstymo, kuomet sudaromi skirtingi izomerai. Molekulės pakaitų grupėms užėmus orto- ir para-padėtį, signalas bus labiau stiprinamas. Sąveika tarp molekulių ir sidabro darinių yra labai svarbus veiksnys kaip ir paviršiuje stiprinamai Ramano sklaidai, ypač orto-izomeruose. Taip pat stebimas elektromagnetinis mechanizmas, indikuojantis plazmonų sukūrimą oksidacijos metu sidabro bandinyje. Pastarasis mechanizmas didesnę įtaką daro para-izomeruose [38].

2 Tyrimo objektas ir metodai

2.1 Porėtojo silicio formavimas

Porėtasis silicis suformuotas anodizavimo proceso metu iš vandeninio elektrolito tirpalo, susidedančio iš vandenilio fluorida rūgšties (Fluka) ir izopropanolio (Chempur). Silicis anodizuotas 90 s, esant 23°C temperatūrai, keičiant srovės tankį: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 250 ir 300 (mA/cm²).

N tipo silicio plokštelės (Siegert Wafer) padalinamos į 3x3 cm dydžio bandinius, kurie 1 min valomi chromo mišiniu. Po to plokštelės nuplaunamos distiliuotame vandenyje siekiant pašalinti bet kokias organines nuosėdas. Tuomet vykdomas pirminis įmerkimas į 4,5% vandenilio fluorida rūgšties tirpalą siekiant pašalinti natūralų silicio dioksidą. Po to bandiniai įdėti į elektrocheminę kamerą su elektrolitu.

Naudoti elektrolitai su skirtingos koncentracijos vandenilio fluorida rūgšties tirpalu:

- 5%, kur HF, H₂O ir izopropanolis santykiu 1:7:1;
- 10%, kur HF, H₂O ir izopropanolis santykiu 1:3:1;
- 20%, kur HF, H₂O ir izopropanolis santykiu 1:0,4:1.

Po elektrocheminio ėsdinimo proceso, porėtojo silicio bandiniai nuplauti distiliuotu vandeniu. Sintzei 5% elektrolito tirpale taikytas srovės tankis iki 80 mA/cm², kadangi esant didesniam srovės tankiui, pasireiškia elektrocheminio poliravimo reiškinys.

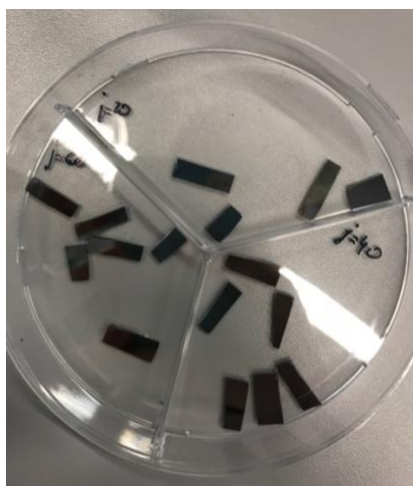
2.2 Sidabro nanodalelių sintezė

Darbe naudotos sidabro nanodalelės paruoštos remiantis metodika aprašyta [39]. Tai dviejų pakopų sintezė, kurios metu pirmiausia paruošiamos užuomazgos, o vėliau jos auginamos iki reikiamo dydžio. Sintezė vykdyta 100 ml vandeniniame 5 mM natrio citrato ir 0,1 mM tanino rūgšties tirpale. Natrio citratas veikia kaip stabilizatorius, o tanino rūgštis veikia kaip reduktorius, nuo kurio priklauso nanodalelių dydis. Paruoštas tirpalas kaitinamas iki 100°C intensyviai maišant, po 15 min į tirpalą įlašinama 1 ml 25 mM AgNO₃ tirpalo. Tirpalo spalva iškart nusidažo šviesiai geltona spalva. Temperatūra sumažinama iki 90°C ir maišant išlaikoma 70 min. Praėjus šiam laikui tirpalas atvėsinamas iki kambario temperatūros ir toliau vykdoma nanodalelių sintezė.

19,5 ml užuomazgų tirpalo sumaišoma su 16,5 ml vandens ir kaitinama iki 90°C. Pasiekus reikiamą temperatūrą į tirpalą įlašinama 1,5 ml 2,5 mM tanino rūgšties ir 1 ml 25 mM AgNO₃. Ši procedūra pakartota du kartus siekiant išgauti reikiamo dydžio nanodaleles. Nanodalelių nusodinimui ant porėtojo silicio buvo naudoti koloidiniai tirpalai iškart po sintezės.

2.3 Sidabro nanodalelių nusodinimas ant porėtojo silicio

Porėtojo silicio plokštelės prieš dengimo įmerkiant procesą padalintos į smulkesnio dydžio ~0,7x3 cm bandinius (6 pav.), naudojant suspaustą orą nuo paviršiaus pašalintos dalelės.



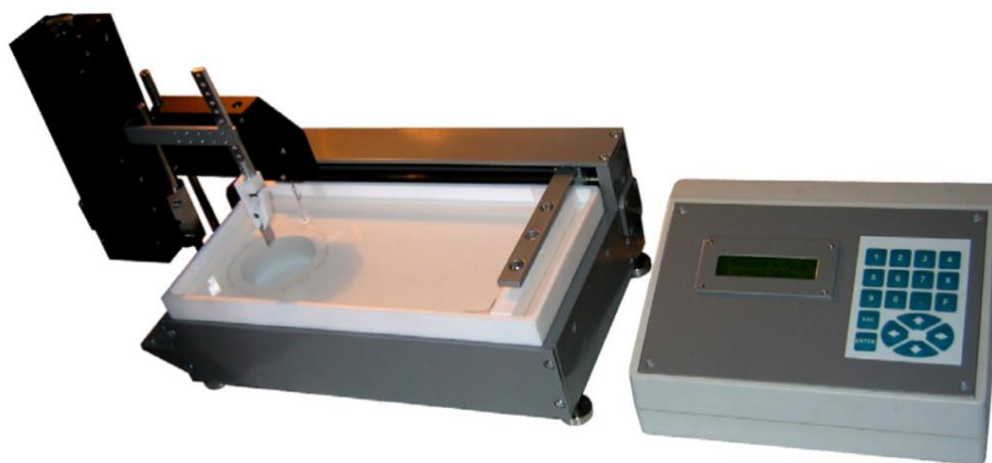
6 pav. Porėtojo silicio bandiniai

Sidabro nanodalelių nusodinimas ant porėtojo silicio plokštelių atliktas keletu skirtingų būdų. Pirmasis taikytas būdas nusodinant nanodalelių sluoksnį ant porėtojo silicio, jį įmerkiant į nanodalelių koloidinį tirpalą ir iš jo ištraukiant naudojant tam skirtą prietaisą (kontroliuojamas nusodinimas). Antrasis būdas panašus į pastarąjį, skirtumas tas, kad nenaudota speciali įranga, o plokštelė panardinta tiesiogiai į koloidinį tirpalą ir po inkubacijos ištraukta rankiniu būdu. Trečiasis sidabro nanodalelių nusodinimo bandymas atliktas užlašinant nedidelį kiekį (10-20 μ l) koloidinio tirpalo su nanodalelėmis tiesiai ant porėtojo silicio plokštelės ir leidžiant lašui išdžiūti kambario temperatūroje.

2.3.1 Nusodinimas įmerkiant kontroliuojamu būdu

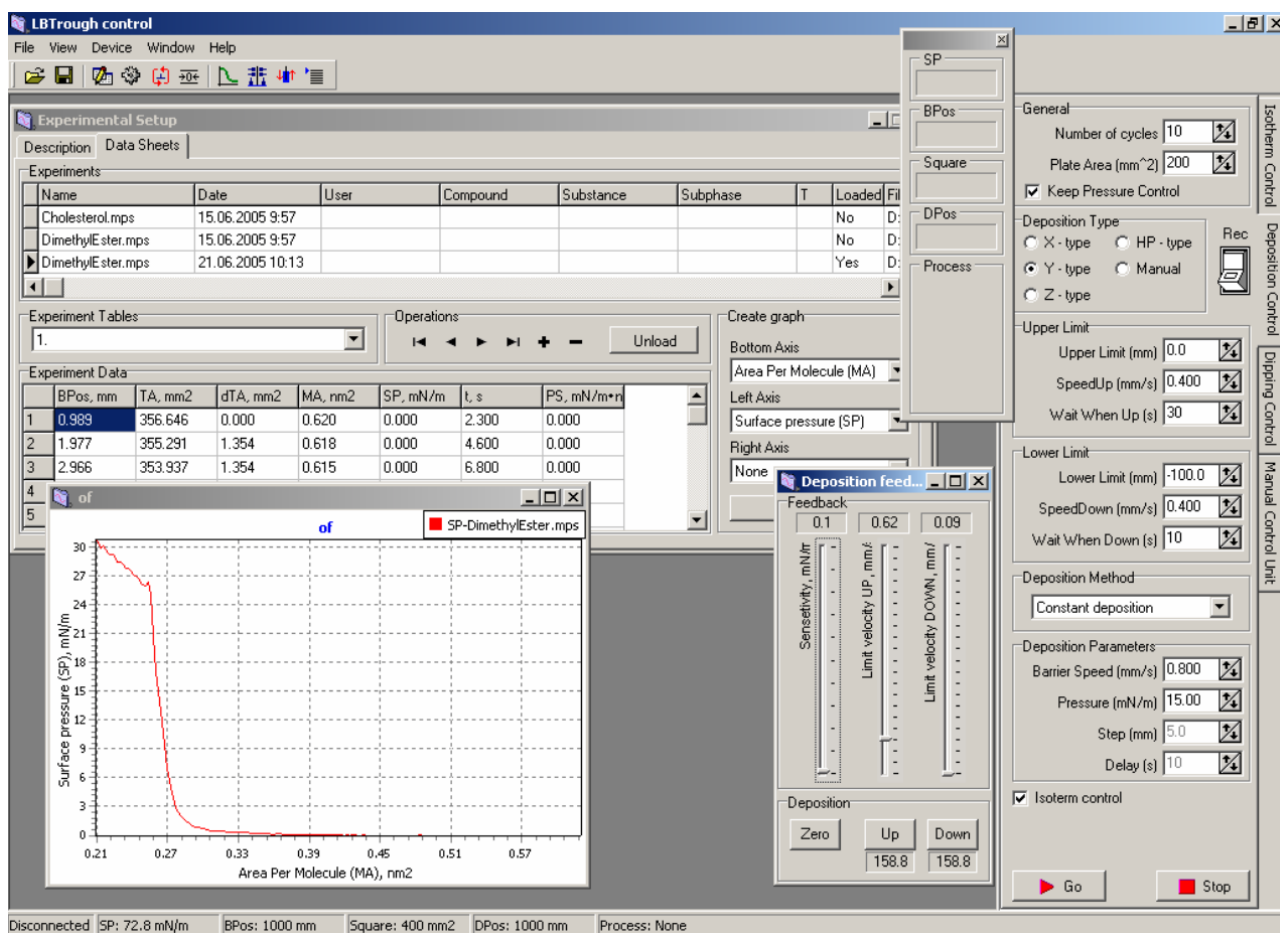
Monosluoksnėms ir daugiasluoksnėms dangoms nusodinti naudotas LT-102 prietaisas (7 pav.), kurio veikimas paremtas standaus pagrindo plokštelės padengimu nanodalelių monosluoksniu Langmuir'o-Blodget'o metodu. Šiuo metodu galima formuoti vienasluoksnes ir daugiasluoksnes dangas. Nusodinimo proceso metu yra išlaikoma nustatyta paviršiaus slėgio vertė. Proceso metu ant standžios bandinio plokštelės nusodinamas dangos sluoksnis ties aplinkos dujų ir skysčio sąlyčio riba, kuomet plokštelė yra ištraukiama iš tirpalo. Metodas privalus tuo, kad parinkus optimalius parametrus, galima gauti dangą su tolygiai išsidėsčiusiomis molekulėmis [40].

Prietaisas susideda iš lovelio, skirto tirpalui, panardinimo mechanizmo, kuriame įtvirtinamas bandinys, paviršiaus slėgio jutiklio ir elektroninio valdiklio. Lovelio gylis leidžia naudoti bandinius, kurių dydis iki 60 mm. Slėgio jutiklio dėka galima sekti slėgį lovelyje esančio skysčio paviršiuje. Panardinimo mechanizmas yra skirtas panardinti bandinius į skystį ir ištraukti iš jo po nusodinimo. Jis veikia variklio, valdomo elektroninio valdiklio, dėka [41].



7 pav. Nusodinimo įmerkiant LT-102 prietaisas [41].

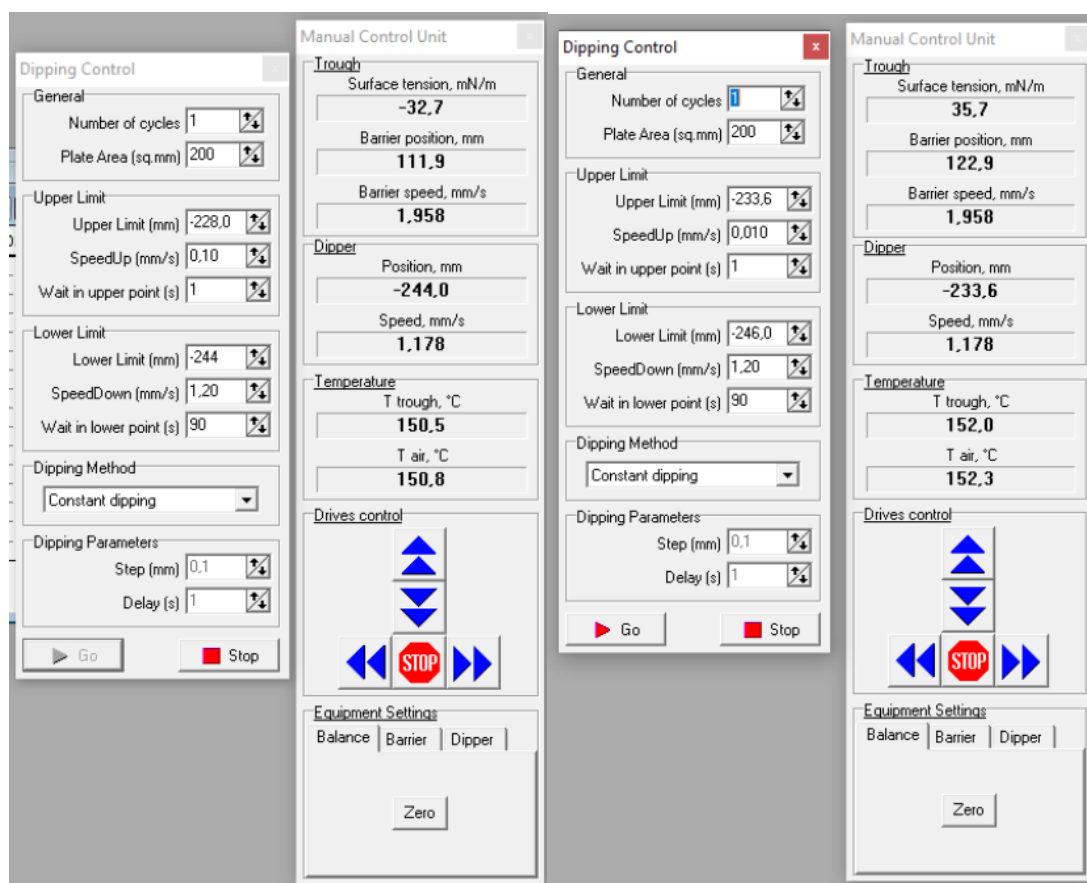
Elektroninis valdiklis veikia pagal parinktus nustatymus kompiuterinėje programoje „LB Trough control“ (8 pav.). Programoje galimi pasirinkti parametrai: ciklų skaičius, bandinio plotas, viršutinė ir apatinė ribos, iki kurios ištraukiamas ar panardinamas bandinys, užlaikymo trukmė iki bandinio panardinimo, įmerkimo ir ištraukimo greitis, užlaikymo trukmė iki bandinio ištraukimo ir kt [41].



8 pav. Nusodinimo įmerkiant LT-102 prietaiso programos „LB Trough control“ pagrindinis langas. [41].

Projekte buvo naudota tik prietaiso iškėlimo mechanizmo dalis, t.y. nebuvo formuoti Langmuir-Blodget sluoksniai. Dengimo įmerkiant eksperimentui parinkti parametrai (9 pav.):

- Bandinio įmerkimo greitis – 1,2 mm/s,
- Laikymo trukmė, panardinus bandinį – 225 s,
- Bandinio ištraukimo greitis – 0,1 mm/s ir 0,01 mm/s,
- Delsimo trukmė iki merkimo pradžios – 1 s,
- Atstumas tarp bandinio ištraukimo ir įmerkimo ribos – 16 mm ir 12,4 mm,
- Ciklų kiekis – 1.



9 pav. Parinktų parametų langas nusodinimo įmerkiant LT-102 prietaiso programoje „LBTrough control“.

2.3.2 Nusodinimas įmerkiant rankiniu būdu

Naudoti porėtojo silicio bandiniai, susintetinti silicį veikiant 20, 40 ir 60 mA/cm² srovės tankiui elektrocheminio ėsdinimo metu. Jie įmerkti į sidabro nanodalelių koloidinį tirpalą eppendorf tipo mėgintuvėliuose, esant tirpalo kiekiui pakankamam apsemti porėtojo silicio plokštelę. Tuomet įmerkti bandiniai laikyti 2 valandas kambario temperatūroje. Po inkubacijos plokštelės ištrauktos ir joms leista nudžiūti.

2.3.3 Nusodinimas užlašinant

Naudotos porėtojo silicio plokštelės, susintetintos silicį veikiant 20, 40 ir 60 mA/cm² srovės tankiui elektrocheminio ėsdinimo procesų metu. Ant bandinių, gautų veikiant 20 ir 40 mA/cm² srovės tankiui ėsdinimo procesų metu, užlašintas 20 µl koloidinio sidabro nanodalelių tirpalo. Ant bandinio, gauto

veikiant 60 mA/cm^2 srovės tankiui ęsdinimo procesų metu, užlašintas $10 \text{ }\mu\text{l}$ koloidinio sidabro nanodalelių tirpalo. Parinktas toks užlašintas kiekis, kad skystis pilnai padengtų plokštelėje esančią zoną su porėtuoju siliciu. Tuomet bandiniai inkubuoti kambario temperatūroje, iki kol išdžiūsta užlašintas tirpalas.

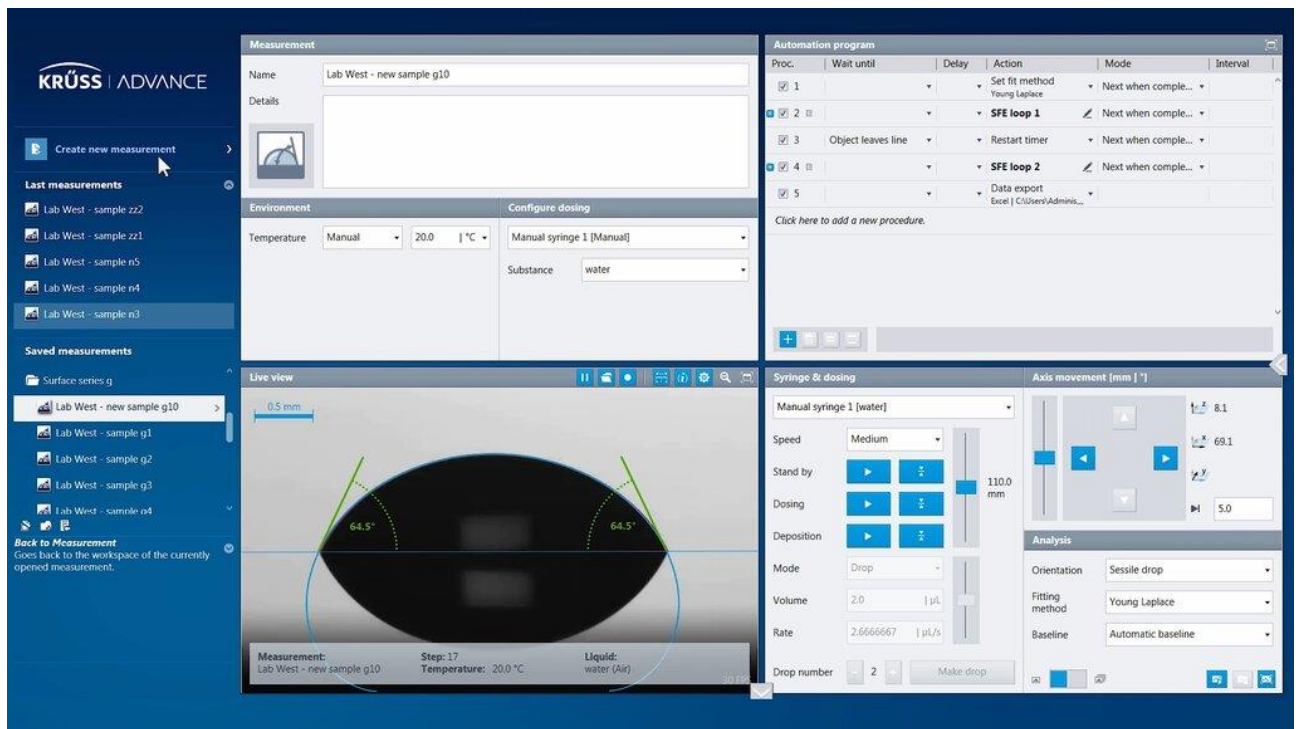
2.4 Vilgymo kampo matavimas

Bandinių paviršiaus drėkinimui įvertinti buvo naudotas lašo formos analizatorius DSA-25 (Krüss) (10 pav.). Įrenginiu matavimai gali būti atliekami $1\text{-}180^\circ$ diapazone [42]. Įvertinti bandiniai: pradinio silicio pagrindo (prieš ęsdinimą), porėtojo silicio bei porėtojo silicio po sidabro nanodalelių sluoksnio nusodinimo. Prietaise esančio dozatoriaus dėka galimas rankinis ir automatinis lašo formavimas ant bandinio paviršiaus [43]. Analizės metu formuotas $2 \text{ }\mu\text{l}$ distiliuoto vandens lašas kontroliuojamu būdu. Vilgymo kampas matuotas trijose skirtingose bandinio vietose. Matavimai bandiniuose su sidabro nanodalelių sluoksniu, atlikti vienoje bandinio vietoje dėl riboto bandinio ploto.



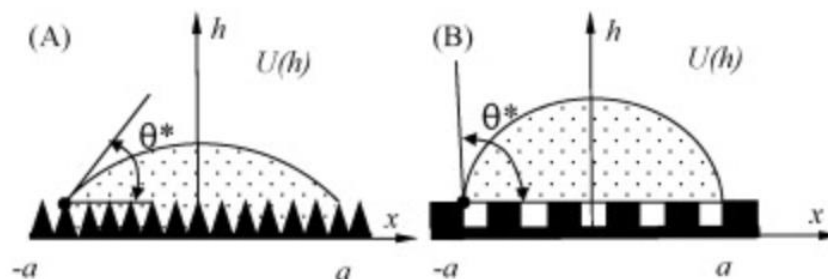
10 pav. Lašo formos analizatorius DSA-25 (Krüss) [43].

Įrenginyje esanti kamera fiksuoja vaizdą realiu laiku, o programa (11 pav.) iškart lašui pasiekus paviršių analizuoja skysčio lašo ir bandinio paviršiaus tarpusavio sąveiką pateikdama dinامينius vilgymo kampo duomenis [43]. Pateikiami vilgymo kampo matavimo rezultatai abiejose lašo pusėse bei paskaičiuojamas jų vidurkis.



11 pav. Lašo formos analizatoriaus DSA-25 (Krüss) programa „Advance“ [44].

Vilgymo kampo dydžiui įtakos turi paviršiaus šiurkštumas. Esant nehomogeniškam paviršiumi, vandens lašas pasiskirsto atitinkamai paviršiaus struktūrai [45]. „Wenzel“ drėkinimo modelis (12 pav. (A)) – kuomet lašas prasiskverbia į paviršiuje esančias duobutes pilnai arba „Cassie-Baxter“ (12 pav. (B)) – kuomet lašas prasiskverbia tik iš dalies – dėl ertmėje esančio oro [46].



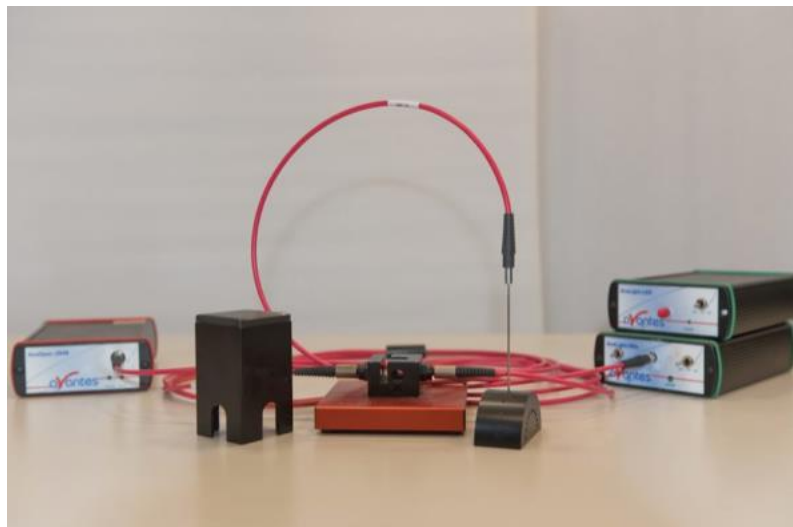
12 pav. Drėkinimo modeliai, esant skirtingam paviršiaus šiurkštumui [46].

Čia θ^* - vilgymo kampas tarp skysčio lašo ir bandinio paviršiaus, $U(h)$ -potencinė energija, h -lašo paviršiaus aukštis virš bandinio, $-a$ ir a -lašo kraštinė pozicija.

Vilgymo kampo matavimai atlikti siekiant įvertinti bandinių paviršiaus drėkinimo savybes. Porėtoms medžiagoms būdinga ypatybė yra skysčio lašo absorbcija dėl bandinio struktūroje esančių porų. Tai daro įtaką vilgymo kampui, lašui absorbuojantis į bandinį – vilgymo kampas mažėja. Kuo didesnės poros, tuo šis efektas ryškiau pasireiškia. Esant tokioms sąlygoms galima išmatuoti tik dinaminį vilgymo kampą, kadangi vykstant absorbcijai, kampas vis mažėja [47].

2.5 Šviesolaidinis spektrometras

Sidabro nanodalelių pralaidumo bei porėto silicio atspindžio matavimai atlikti šviesolaidiniu spektrometru AvaSpec-2048 (13 pav.). Porėto silicio atspindžio matavimai atlikti su integruojančia sfera, turinčia integruotą šviesos šaltinį AvaSphere-50-LS-HAL-12V (Avantes). Kaip difuzinio atspindžio standartas panaudotas WS-2 etalonas (Avantes).



13 pav. Šviesolaidinis spektrometras AvaSpec-2048 [42].

Šio įrenginio veikimas pagrįstas šviesos spektro tankio matavimu, kuomet per bandinį sklinda tam tikro ilgio diapazono elektromagnetinės bangos [48]. Spektroskopo veikimas yra neinvazinis [49].

Lentelė Nr.1. Šviesolaidinio spektrometro AvaSpec-2048 charakteristikos [42].

Bangos ilgio diapazonas	172 – 1100 nm
Skiriamoji geba	1,4 nm
Šviesos šaltinis	Deuteris ir halogenas
Detektorius	2048 pikselių susietųjų krūvių

Tokio tipo spektrometruose naudojami kolimuojantis ir fokusuojantis veidrodžiai bei plataus diapazono difrakcinė gardelė. Šį įrenginį itin pravartu naudoti, kuomet šviesos patekimas yra itin nedidelis [42]. Spektrometre integruotas detektorius, kurio paskirtis – analizuoti spektrą, praėjusį pro bandinį [48].

2.6 Skenuojanti elektroninė mikroskopija

Eksperimente naudotas vienas svarbiausių nanodydžio struktūrų analizės technologinių įrenginių - skenuojantis elektroninis mikroskopas FEI Quanta 200 FEG (14 pav.). Šio įrenginio veikimas pagrįstas modernaus lauko emisijos elektronų šaltinio naudojimu [42]. Juo fotografuoti sidabro nanodalelių sluoksniu dengtų porėtojo silicio bandinių vaizdai. Vertinta morfologija, dalelių pasiskirstymas, forma bei dengimo procesų efektyvumas priklausomai nuo porėto silicio morfologijos.



14 pav. Skenuojantis elektroninis mikroskopas FEI Quanta 200 FEG [42].

2.7 Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija

Sidabro nanodalelių dydis buvo įvertintas peršviečiamuoju elektroniniu mikroskopu (ang., transmission electron microscopy, TEM) gautų vaizdų. TEM matavimai buvo atliekami FEI Tecnai G20 mikroskopu (15 pav.) su Shottky lauko emisijos elektronų šaltiniu, kurio greitinanti įtampa gali būti keičiama nuo 40 kV iki 200 kV. Mikroskopo skiriamoji geba yra 0,25 nm.

Paruoštas TEM bandinys buvo sumontuojamas ant dviem ašimis (α ir β) vartomo ir trimis kryptimis (X, Y, Z) stumdomo bandinių manipulatoriaus kurį valdant parenkama vieta analizei ir vaizdų registravimui. Kampai α ir β gali būti keičiami $\pm 30^\circ$ ribose 0,1° tikslumu, o X ir Y ašimis bandinys gali būti stumdomas $\pm 1,0$ mm ribose 0,01 μm tikslumu, Z ašimi – $\pm 0,375$ mm ribose 0,01 μm tikslumu [50].

Peršviečiamajai elektronei mikroskopijai yra būtini plonesni nei ~ 100 nm storio bandiniai, todėl jie turi būti specialiai paruošiami. Tiriant nanodaleles, bandinių paruošimas apsiribojo jų suspensijos užlašinimu ant anglies plėvele padengto Cu tinklelio ir išdžiovinimu kambario temperatūroje.

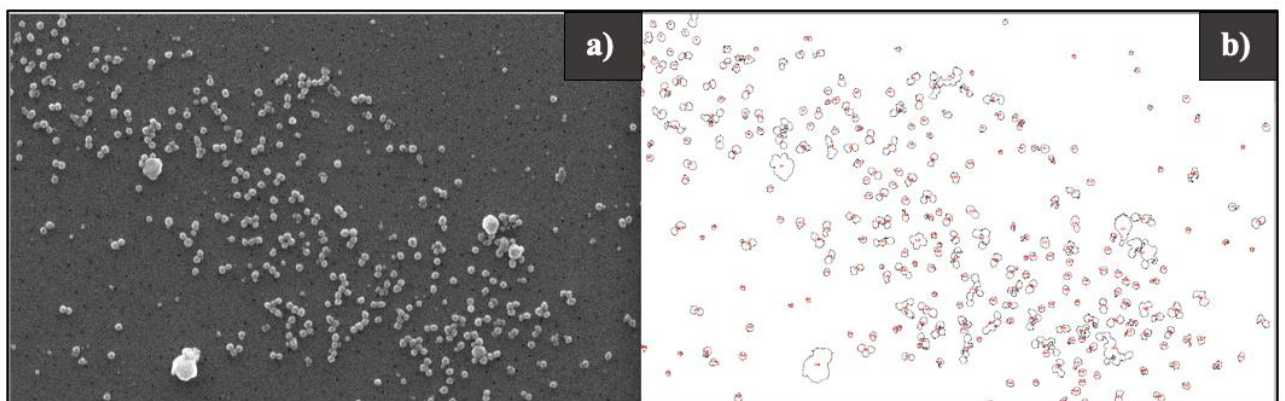
TEM matavimai atlikti Fizinių ir technologijos mokslų centre Vilniuje.



15 pav. Peršviečiamasis elektroninis mikroskopas FEI Tecnai G20 [50].

2.8 Vaizdų analizė ir duomenų apdorojimas

Po analizės skenuojančiu ir peršviečiamuoju elektroniniu mikroskopu, atlikta užfiksuotų vaizdų analizė kompiuterine programa ImageJ [51]. Ją naudojant įvertintas susintetintų sidabro nanodalelių skersmuo, porėtojo silicio porų skersmuo, nusodintų sidabro nanodalelių skersmuo ir nusėdusių dalelių tankis paviršiuje. Parinkus analizės parametrus dalelės arba poros yra analizuojamos automatinio būdu (16 pav.).



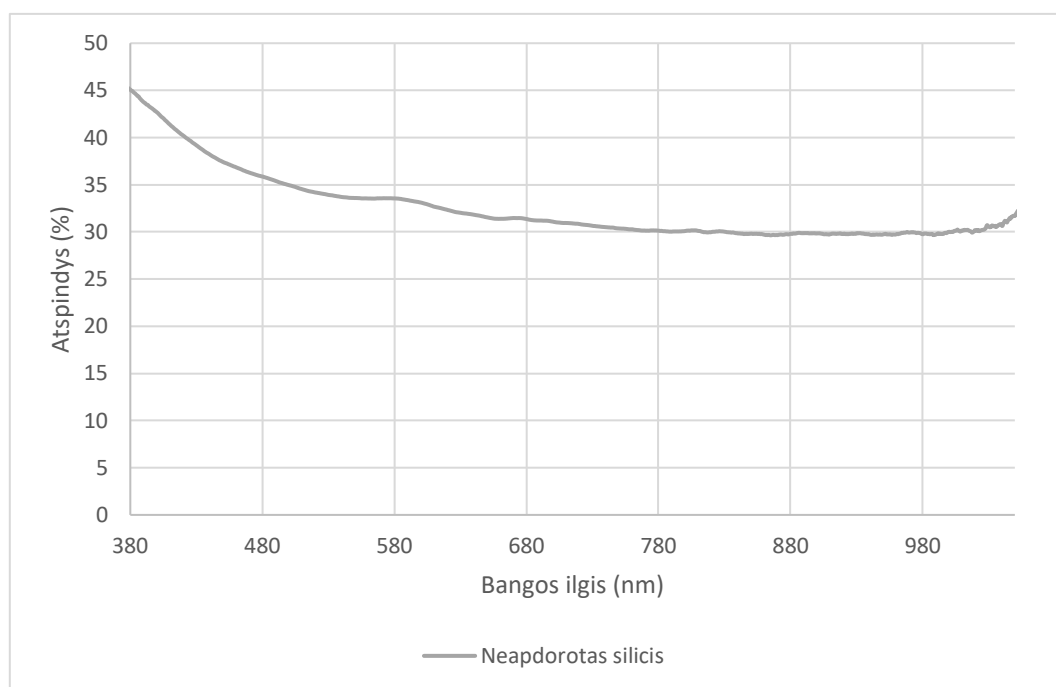
16 pav. Automatinė dalelių analizė programa ImageJ: a) analizuotas SEM vaizdas, b) išanalizuotų dalelių brėžinys

3 Rezultatai

3.1 Optinio atspindžio analizė

Optinio pralaidumo vertinimas paremtas išsklaidytos šviesos, perėjusios per bandinį, bei šviesos atspindžio, grįžtančio į detektorius, matavimu [52]. Optinis atspindys išmatuotas neapdoroto silicio bei porėtojo silicio bandiniuose, paruoštuose parinkus skirtingus parametrus elektrocheminio ėsdinimo metu. Matavimai atlikti šviesolaidiniu spektroskopu 380-1050 nm šviesos bangos ilgio diapazone. Optinio atspindžio rezultatus galima interpretuoti pagal tai, kokią dalį šviesos srauto bandinys atspindi po to, kai dalis srauto yra sugerama ir praleidžiama bandinio paviršiaus. Lūžio rodiklis yra atvirkščiai proporcingas srovės tankiui [3].

Optinį atspindį neapdorotame silicyje (17 pav.) galima vertinti kaip vidutinio dydžio: bandinys atspindi 27-45% šviesos srauto 180-1050 nm spektro diapazone. Didžiausias silicio bandinio atspindys buvo 45%, kuris užfiksuotas esant 377 nm bangos ilgiui.

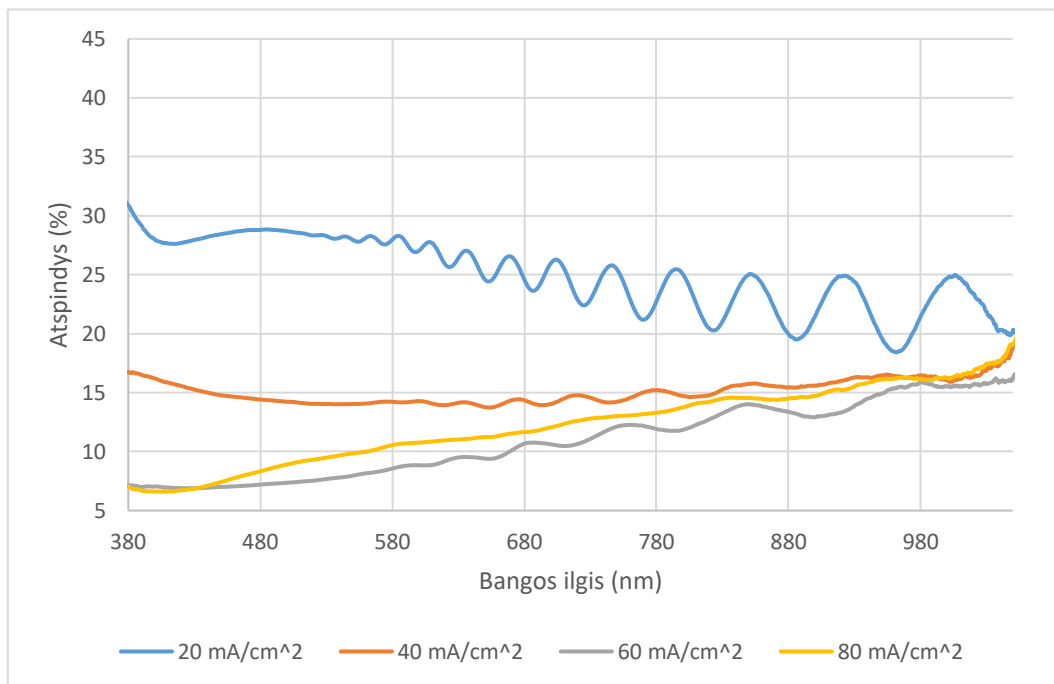


17 pav. Neapdoroto silicio optinio atspindžio rezultatai 380-1050 nm bangos ilgių intervale

Porėtojo silicio sintezės proceso metu buvo taikytas skirtingas srovės tankis. Porėto sluoksnio suformavimas silicio paviršiuje turėtų sumažinti atspindžio koeficientą priklausomai nuo porėto sluoksnio storio [53]. Atspindžio rezultatai išsiskiria tarp bandinių, gautų skirtingomis sąlygomis. Palyginus porėtojo silicio bandinius, kurių formavimo metu taikytas 20-350 mA/cm² srovės tankis, didžiausias atspindys stebėtas taikant mažiausią srovės tankį nepriklausant nuo vandenilio fluorida koncentracijos. Didžiausias fiksuotas atspindys - 46,4% (21 pav.), gautas silicį elektrochemiškai ėsdininant parinkus 20 mA/cm² srovės tankį ir 20% HF rūgšties koncentraciją. Ši atspindžio koeficiento vertė artima nepaveikto silicio atspindžio koeficientui.

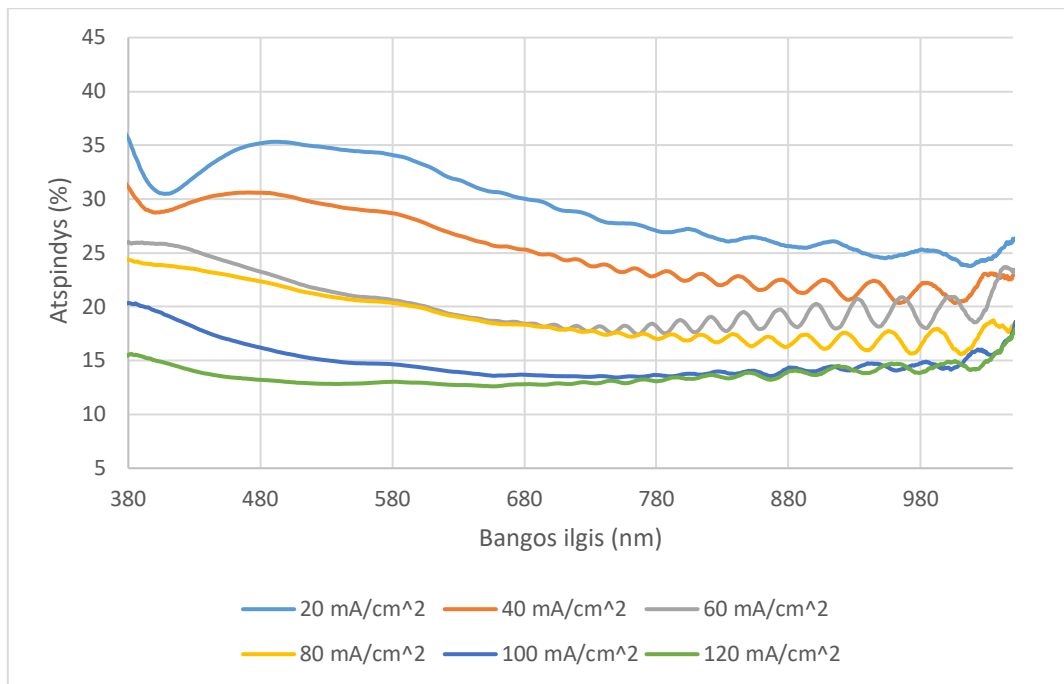
Nustatytas optinis atspindys porėtajame silicyje, paruoštame elektrocheminio ėsdinimo metu naudojant 5% vandenilio fluorida rūgšties koncentraciją (18 pav.), yra sąlyginai mažas, 6,1-31,6%. Taikant mažiausią srovės tankio vertę – 20 mA/cm², gautas didžiausias optinis atspindys, kurio

didžiausia reikšmė - 31,6%. 500-1000 nm diapazone pasireiškia elektromagnetinių bangų interferencija. Matomos interferencinės juostos priklauso nuo suformuoto porėto sluoksnio storio. Interferencinės juostos susidaro šviesai atsispindint oro/porėto silicio ir porėto silicio/nepaveikto silicio ribose. Esant didesniai porėto sluoksnio storiui, spektre matoma daugiau interferencinių juostų [53], o jų tankis priklauso nuo porų tankio, t.y. kokia oro frakcija sluoksnyje [54]. Analizuojant bandinius suformuotus su maža HF koncentracija, visuose bandiniuose galima išskirti interferencijos juostas, išskyrus suformuotus naudojant didžiausią srovės tankį (80 mA/cm^2). Šiuo atveju bandinys pasižymėjo mažu atspindžiu visame diapazone.

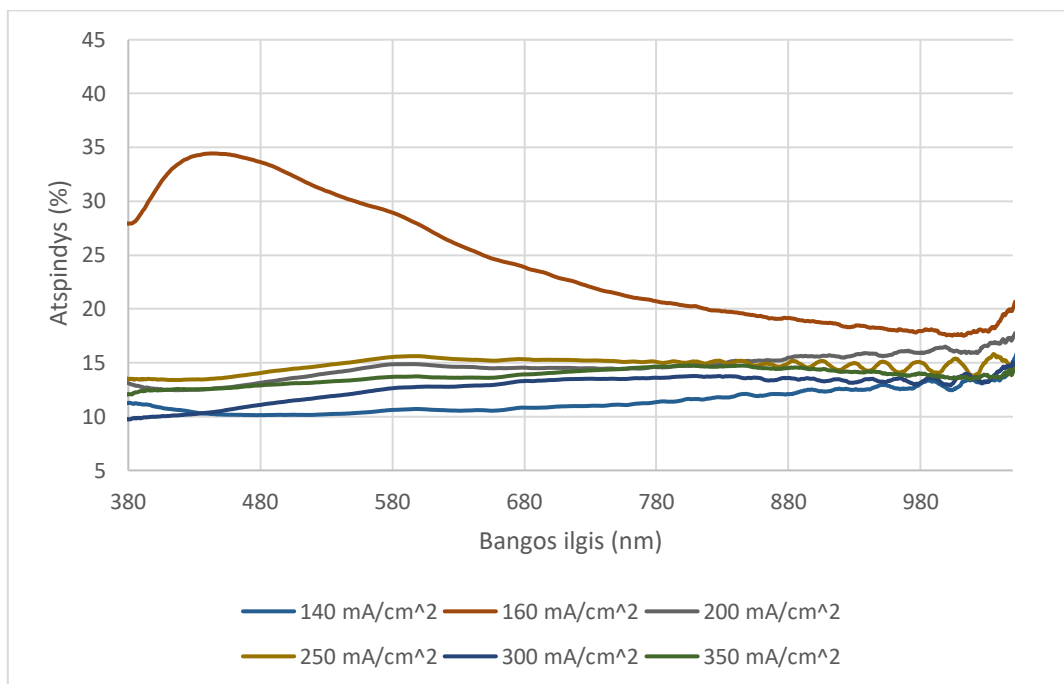


18 pav. Porėtojo silicio optinio atspindžio rezultatai 380-1050 nm bangos ilgių intervale, silicio ėsdinimo metu naudota HF koncentracija 5%, srovės tankis 20-80 mA/cm².

Nustatytas optinis atspindys porėtajame silicyje, paruoštame elektrocheminio ėsdinimo metu naudojant 10% vandenilio fluorida rūgšties koncentraciją (19 pav.), kinta ribose nuo 6,4% iki 36,7%. Tendencija išlieka, kai taikant mažiausią srovės tankio vertę – 20 mA/cm^2 , gaunamas didžiausias optinis atspindys (36,7%). Ši maksimali atspindžio koeficiento reikšmė viršija gautą maksimalią reikšmę naudojant dvigubai mažesnę vandenilio fluorida rūgšties koncentraciją. 680-1050 nm diapazone pasireiškia elektromagnetinių bangų interferencija.



19 pav. Porėtojo silicio optinio atspindžio rezultatai 380-1050 nm bangos ilgių intervale, silicio ęsdinimo metu naudota HF koncentracija 10%, srovės tankis 20-120 mA/cm².

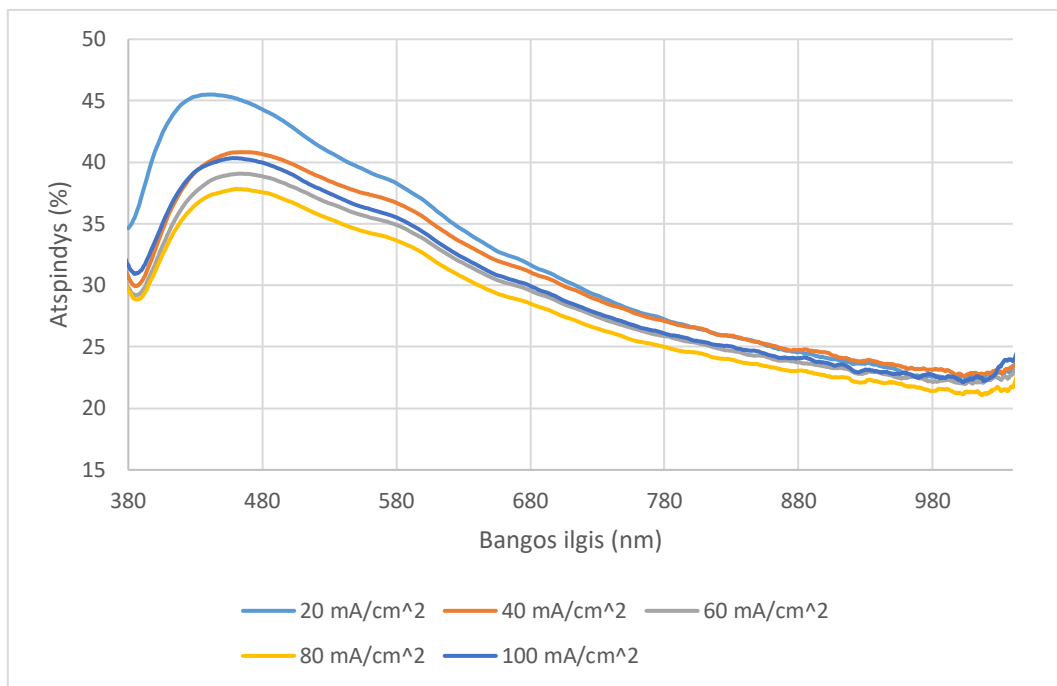


20 pav. Porėtojo silicio optinio atspindžio rezultatai 380-1050 nm bangos ilgių intervale, silicio ęsdinimo metu naudota HF koncentracija 10%, srovės tankis 140-350 mA/cm².

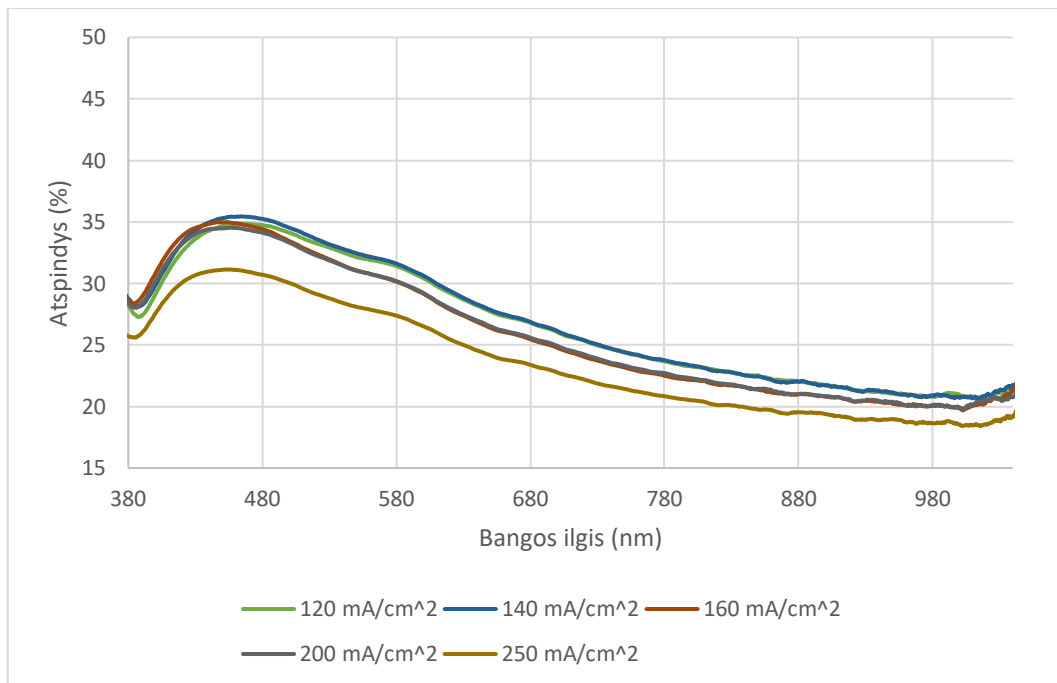
Nustatytas optinis atspindys porėtajame silicyje, paruoštame elektrocheminio ęsdinimo metu naudojant 20% vandenilio fluorido rūgšties koncentraciją (18 pav.), yra 21,6-45,5%. Taip pat išlieka dėsningumas, kuomet taikant mažiausią srovės tankio vertę – 20 mA/cm², gaunamas didžiausias optinis atspindys. Didžiausias atspindys naudojant 20% HF– 45,5%.

Daugeliu atvejų porėto silicio atspindys nebuvo žymiai sumažintas lyginant su siliciu be porėto sluoksnio. Yra atlikta tyrimų, kad suformavus nanodalelių sluoksnį ant porėto silicio, jo atspindys

žymiai sumažėja dėl šviesos sąveikos su dalelėmis [53]. Buvo tikimasi atspindį sumažinti užnešus nanodaleles, tačiau nusodinimo geometrija kai buvo nusodinama ant mažesnių bandinių neleido kokybiškai įvertinti atspindžio pokyčio.



21 pav. Porėtojo silicio optinio atspindžio rezultatai 380-1050 nm bangos ilgių intervale, silicio ėsdinimo metu naudota HF koncentracija 20%, srovės tankis 20-100 mA/cm².



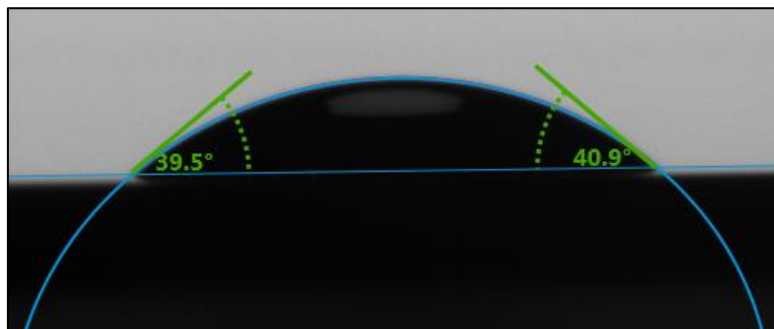
22 pav. Porėtojo silicio optinio atspindžio rezultatai 380-1050 nm bangos ilgių intervale, silicio ėsdinimo metu naudota HF koncentracija 20%, srovės tankis 120-250 mA/cm².

3.2 Vilgymo analizė

3.2.1 Neapdoroto silicio vilgymo analizė

Porėtojo silicio bandinių vilgymui įvertinti atlikti vilgymo kampo matavimai, kurių tikslas nustatyti, ar paviršius pasižymi hidrofilinėmis, ar hidrofobinėmis savybėmis. Priklausomai nuo paviršiaus vilgymo savybių galima spręsti, ar įmanoma daleles nusodinti ant paviršiaus iš vandeninio tirpalo. Būdingi vilgymo kampo rezultatų skirtumai skirtingose formuoto lašo pusėse dėl paviršuje esančių struktūrų bei porų skirtumų.

Išmatuotas neapdoroto silicio (23 pav.) vilgymo kampas yra $40,1^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

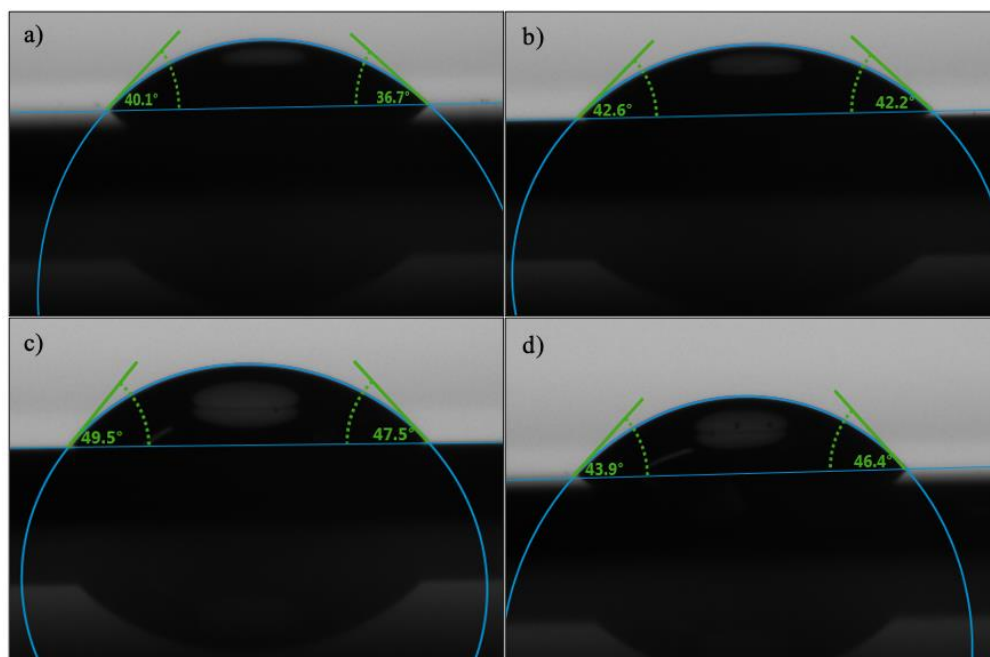


23 pav. Neapdoroto silicio vilgymo kampo vertinimo nuotrauka

3.2.2 Porėtojo silicio vilgymo analizė

Elektrocheminio ėsdinimo proceso metu naudojant 5% vandenilio fluorida rūgštis koncentraciją ir skirtingą srovės tankį, išmatuotas vilgymo kampas rodo porėtojo silicio paviršių esant hidrofilišku (24 pav.):

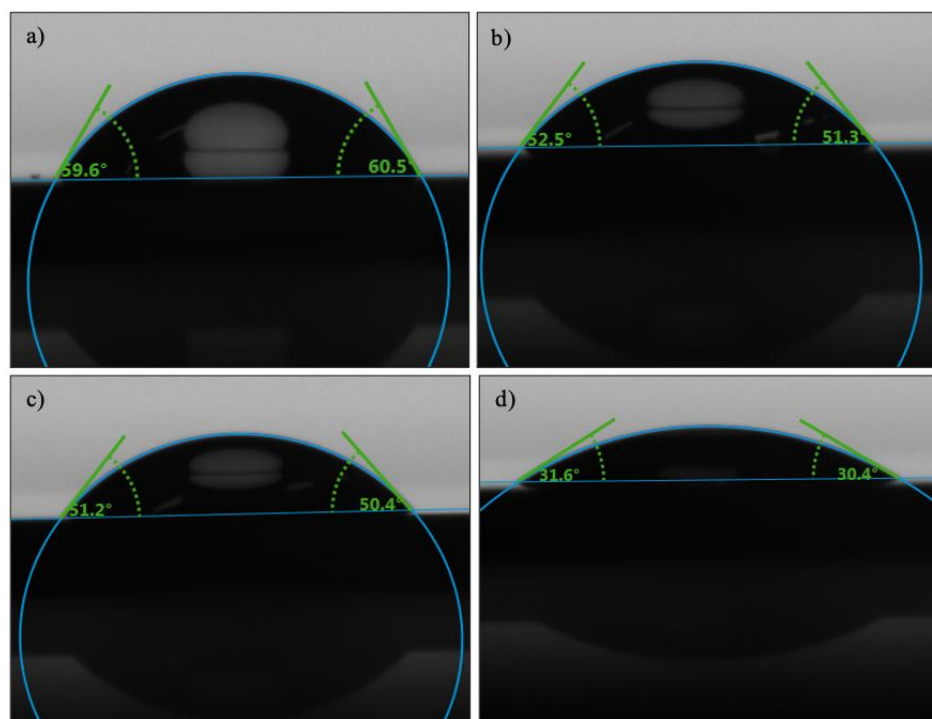
- Esant 20 mA/cm^2 srovės tankiui – vilgymo kampas $42,5^{\circ} \pm 1^{\circ}$;
- Esant 40 mA/cm^2 srovės tankiui – vilgymo kampas $46,8^{\circ} \pm 6^{\circ}$;
- Esant 60 mA/cm^2 srovės tankiui – vilgymo kampas $45,2^{\circ} \pm 8^{\circ}$;
- Esant 80 mA/cm^2 srovės tankiui – vilgymo kampas $46,2^{\circ} \pm 9^{\circ}$.



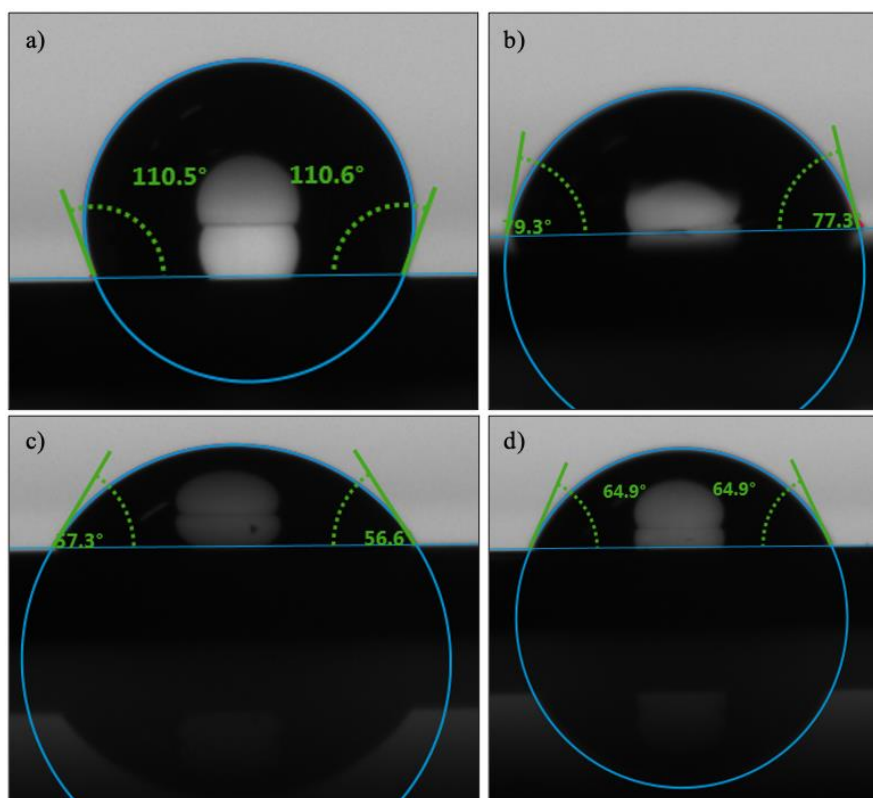
24 pav. Porėtojo silicio vilgymo kampo vertinimo nuotraukos, kai elektrocheminio ėsdinimo proceso metu naudota 5% vandenilio fluorido rūgšties koncentracija ir taikytas srovės tankis: a) 20 mA/cm²; b) 40 mA/cm²; c) 60 mA/cm²; d) 80 mA/cm²

Vilgymo kampo matavimai, elektrocheminio ėsdinimo proceso metu naudojant 10% vandenilio fluorido rūgšties koncentraciją (25, 26, 27 pav.), rodo paviršiaus vilgymo savybių skirtumą esant skirtingam srovės tankiui:

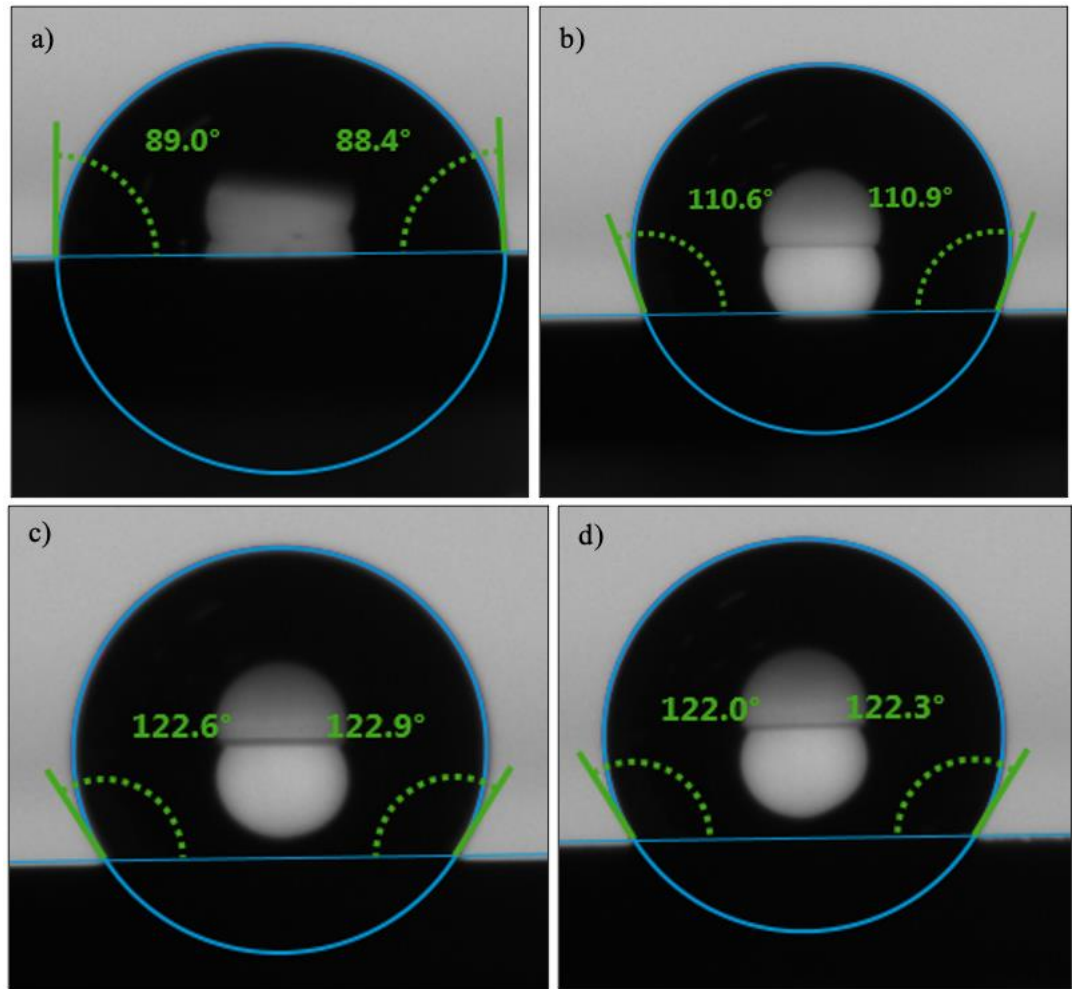
- Esant 20 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 60,7° ±4°;
- Esant 40 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 46,3° ±12°;
- Esant 60 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 51,2° ±4°;
- Esant 80 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 29,1° ±12°;
- Esant 100 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 109,52° ±7°;
- Esant 120 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 75,09° ±8°;
- Esant 140 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 56,14° ±7°;
- Esant 160 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 56,14° ±13°;
- Esant 200 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 87,32° ±10°;
- Esant 250 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 107,49° ±11°;
- Esant 300 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 118,9° ±4°;
- Esant 350 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 122,6° ±1°.



25 pav. Porėtojo silicio vilgymo kampo vertinimo nuotraukos, kai elektrocheminio ėsdinimo proceso metu naudota 10% vandenilio fluorida rūgšties koncentracija ir taikytas srovės tankis: a) 20 mA/cm²; b) 40 mA/cm²; c) 60 mA/cm²; d) 80 mA/cm²



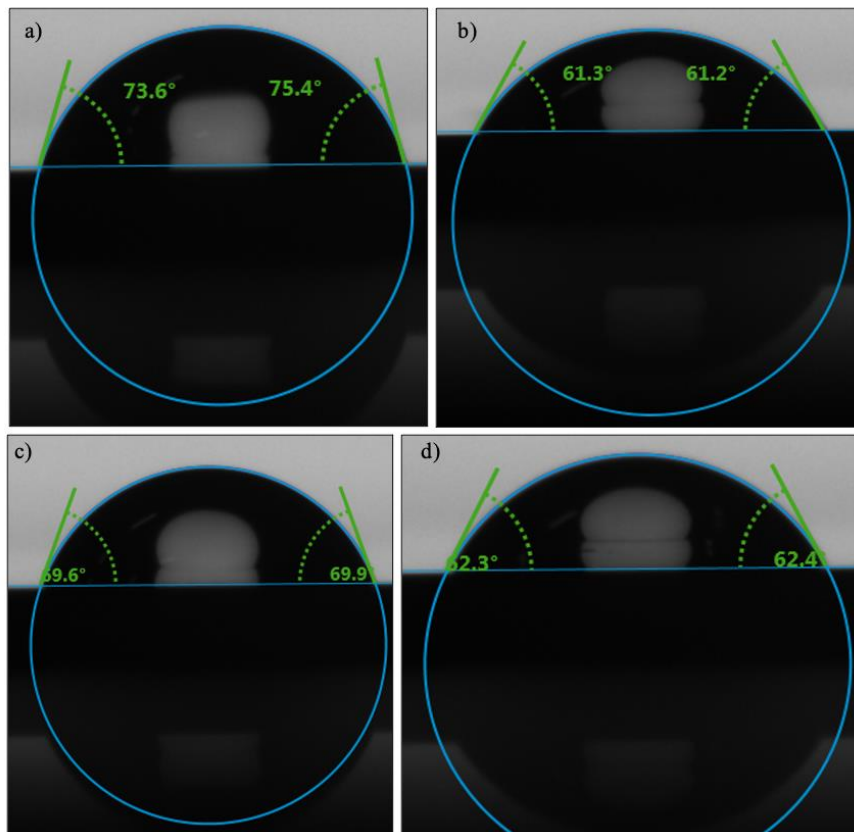
26 pav. Porėtojo silicio vilgymo kampo vertinimo nuotraukos, kai elektrocheminio ėsdinimo proceso metu naudota 10% vandenilio fluorida rūgšties koncentracija ir taikytas srovės tankis: a) 100 mA/cm²; b) 120 mA/cm²; c) 140 mA/cm²; d) 160 mA/cm²



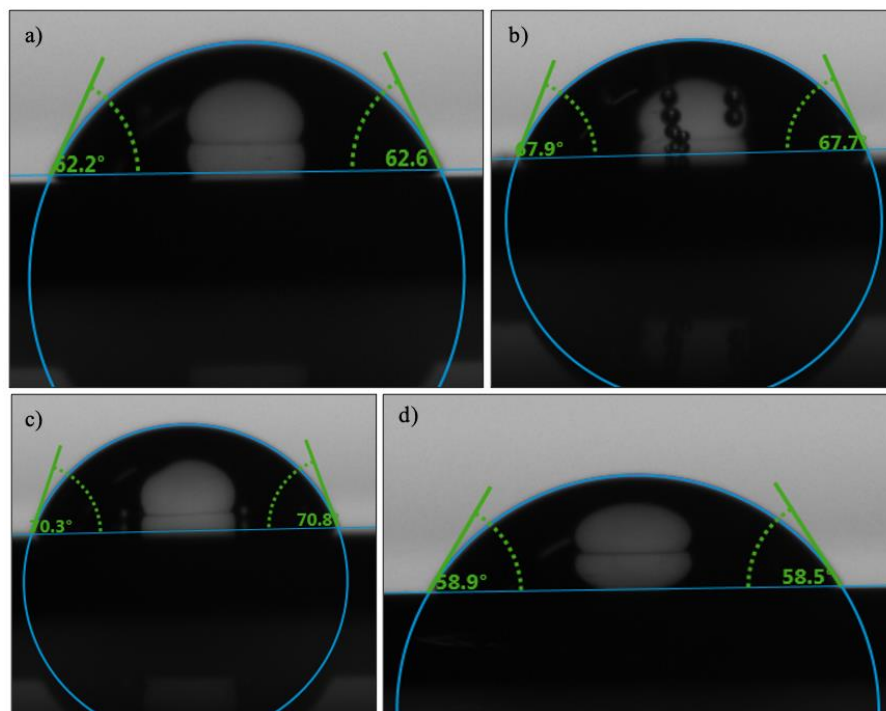
27 pav. Porėtojo silicio vilgymo kampo vertinimo nuotraukos, kai elektrocheminio ęsdinimo proceso metu naudota 10% vandenilio fluorido rūgšties koncentracija ir taikytas srovės tankis: a) 200 mA/cm²; b) 250 mA/cm²; c) 300 mA/cm²; d) 350 mA/cm².

Vilgymo kampo matavimai rodo, kad elektrocheminio ęsdinimo proceso metu naudojant 20% vandenilio fluorido rūgšties koncentraciją, paviršiaus vilgymo savybės kiek varijuoja priklausomai nuo srovės tankio, tačiau išlieka hidrofilišės (28, 29, 30 pav.):

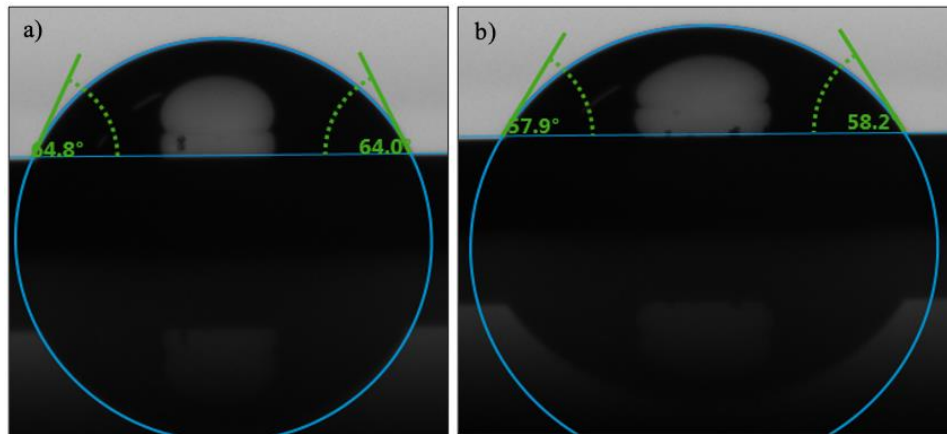
- Esant 20 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 70,7° ±7°;
- Esant 40 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 63,39° ±3°;
- Esant 60 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 68,42° ±2°;
- Esant 80 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 63,32° ±4°;
- Esant 100 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 64,8° ±4°;
- Esant 120 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 67,37° ±4°;
- Esant 140 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 67,34° ±8°;
- Esant 160 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 58,8° ±2°;
- Esant 200 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 63,66° ±2°;
- Esant 250 mA/cm² srovės tankiui – vilgymo kampas 58,1° ±2°.



28 pav. Porėtojo silicio vilgymo kampo vertinimo nuotraukos, kai elektrocheminio ėsdinimo proceso metu naudota 20% vandenilio fluorida rūgštis koncentracija ir taikytas srovės tankis: a) 20 mA/cm²; b) 40 mA/cm²; c) 60 mA/cm²; d) 80 mA/cm²



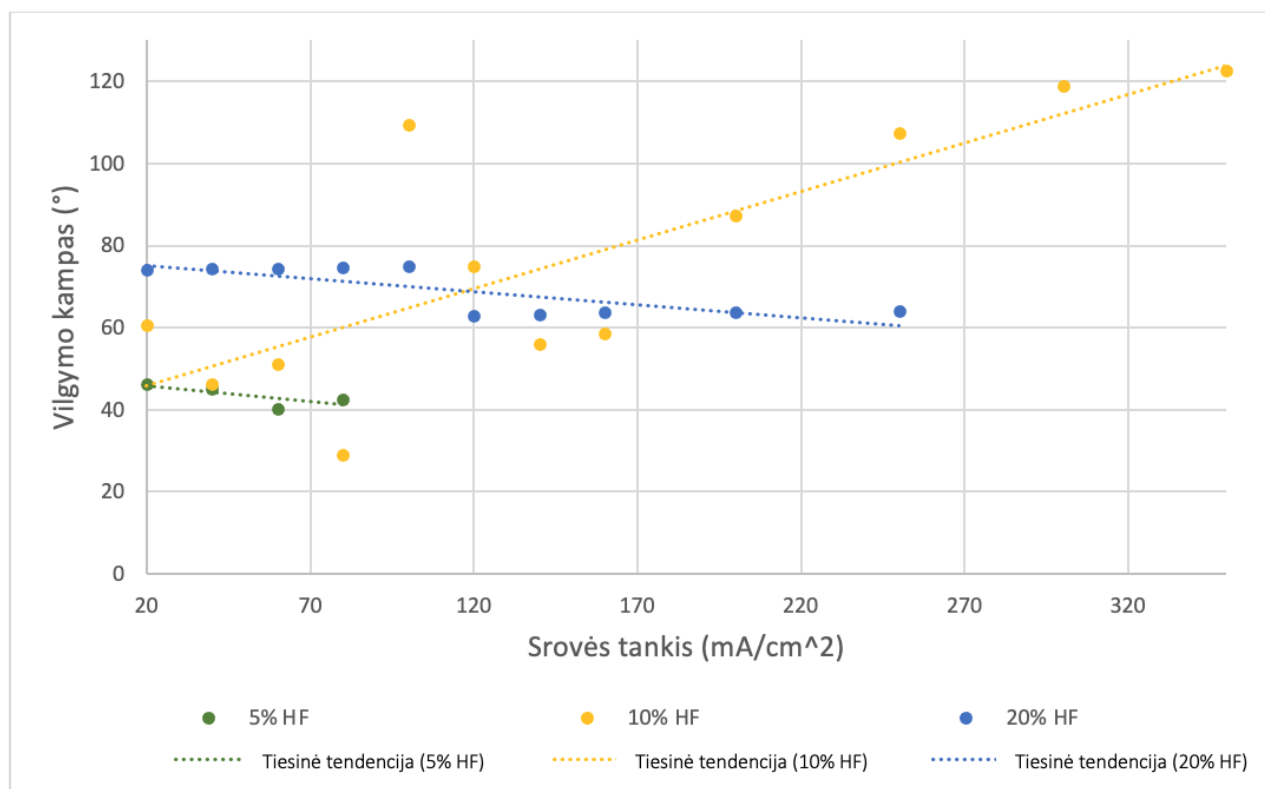
29 pav. Porėtojo silicio vilgymo kampo vertinimo nuotraukos, kai elektrocheminio ėsdinimo proceso metu naudota 20% vandenilio fluorida rūgštis koncentracija ir taikytas srovės tankis: a) 100 mA/cm²; b) 120 mA/cm²; c) 140 mA/cm²; d) 160 mA/cm²



30 pav. Porėtojo silicio kontaktinio kampo vertinimo nuotraukos, kai elektrocheminio ęsdinimo proceso metu naudota 20% vandenilio fluorido rūgšties koncentracija ir taikytas srovės tankis: a) 200 mA/cm²; b) 250 mA/cm².

Porėtojo silicio ęsdinimo metu naudojant 5 ir 20% HF koncentraciją, vilgymo kampas kinta nežymiai ęsdinimo metu taikant skirtingą srovės tankį. Naudojant silpniausią HF koncentraciją vilgymo kampas kinta minimaliai (iki 6°) tarp bandinių, gautų taikant skirtingą srovės tankį. Apskaičiuotas tiesinės tendencijos determinacijos koeficientas lygus: $R^2 = 0,5985$, kai naudota 5% HF.

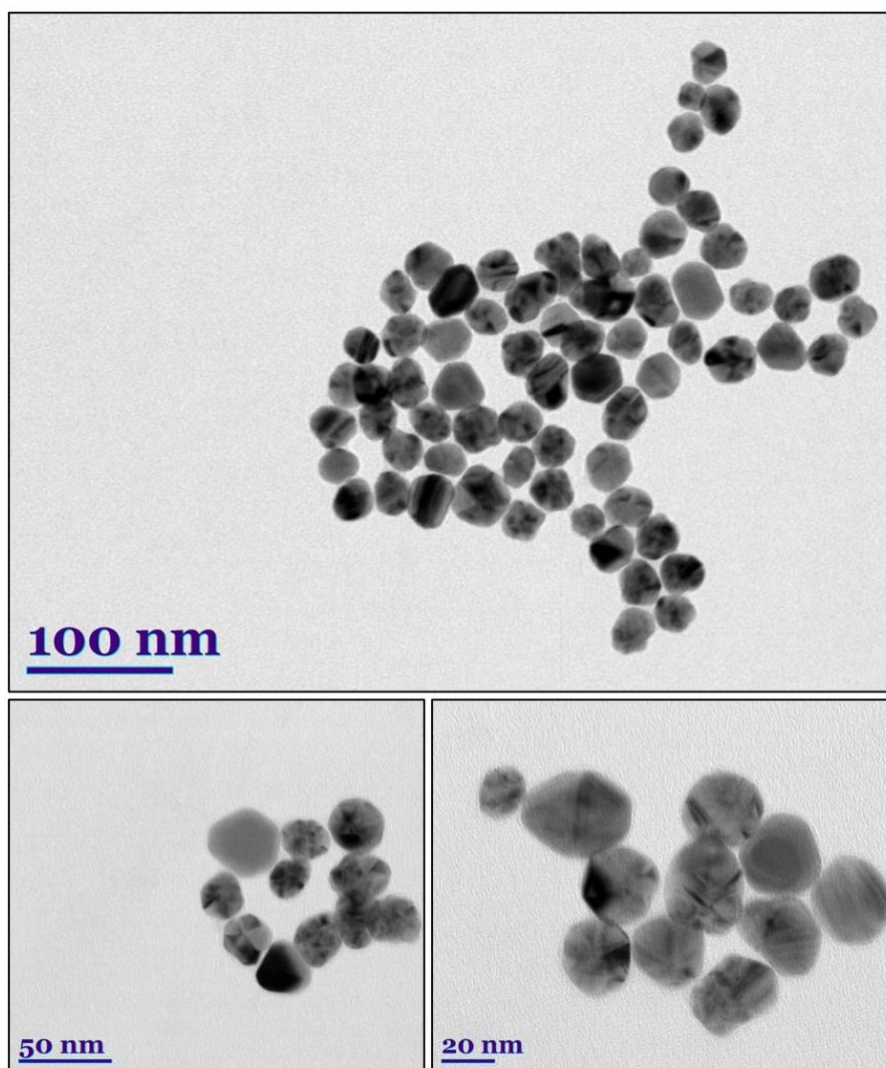
Naudojant didžiausią HF koncentraciją, ęsdinimo metu didinant srovės tankį, nuo 100 mA/cm², vilgymo kampas nežymiai ima mažėti. Apskaičiuotas tiesinės tendencijos determinacijos koeficientas lygus: $R^2 = 0,6239$. Vilgymo savybės nedideliu laipsniu gerėja, kadangi vilgymo kampas daugiausiai sumažėja 11 laipsnių. Ryškiausi vilgymo pokyčiai stebimi esant vidutinei HF koncentracijai (10%). Apskaičiuotas tiesinės tendencijos determinacijos koeficientas lygus: $R^2 = 0,6394$. Srovės tankiui didėjant iki 80 mA/cm², bandinių paviršius išlieka hidrofilinis, toliau didinant iki 100 mA/cm², pasireiškia hidrofobinės savybės. Didinant srovės tankį iki 200 mA/cm² bandiniui būdingos hidrofilinės savybės, kurios nuo 250 mA/cm² nebesireiškia vis stiprėjant hidrofobinėms savybėms (31 pav.). Apibendrintai, porėtąjį silicį ęsdinant naudojant 5% ir 20% HF koncentraciją, bandinių paviršiui būdingas geras vilgymas dėl galimai ne taip stipriai išreikšto paviršiaus šiurkštumo. Naudojant 10% HF koncentraciją gaunami varijuojantys kontaktinio kampo matavimo rezultatai, hidrofobinės savybės galimai pasireiškia dėl bandinių paviršiaus, kur būdingas išreikštas šiurkštumas. Stipriau pasireikšti hidrofilinės savybės gali dėl bandinių paviršiuje pradėjusio formotis oksido sluoksnio, kadangi porėtasis silicis itin jautrus kitų cheminių medžiagų poveikiui ir yra linkęs oksiduotis esant didesniam porėtumui. Remiantis vilgymo kampo matavimais bei sumažėjusiu atspindžio koeficientu, nanodalelių nusodinimui buvo pasirinkti bandiniai suformuoti naudojant 10% vandenilio fluorido koncentraciją elektrolite.



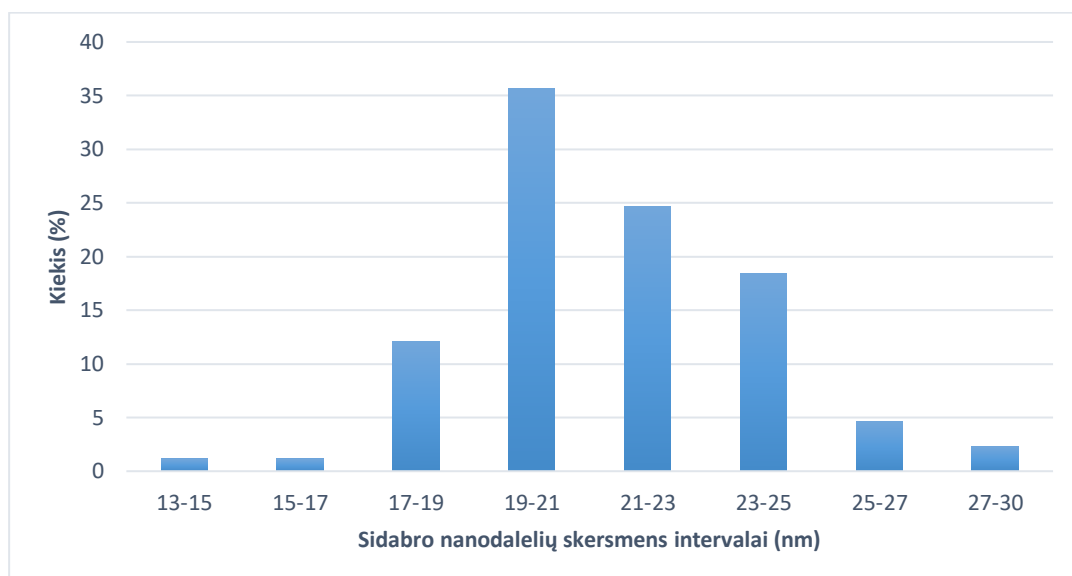
31 pav. Vilgymo kampo priklausomybė nuo skirtingo srovės tankio, taikyto porėtojo silicio ėsdinimo metu, naudojant skirtingą HF koncentraciją.

3.3 Sidabro nanodalelių morfologijos analizė

Sintezės proceso metu gautos nuo 13,31 nm iki 29,3 nm skersmens sidabro nanodalelės (32 pav.) vidutinis dalelių skersmuo yra 21,3 nm \pm 8 nm. Vyraujantis sidabro nanodalelių skersmuo yra 19-21 nm (35,6% visų analizuotų dalelių). Į 21-23 nm skersmens intervalą patenkančių dalelių užfiksuota 24,7%, kiek mažiau fiksuota 23-25 nm skersmens – 18,4% ir 17-19 nm skersmens – 12,1%. Didesnio nei 25 nm skersmens dalelių fiksuota 6,9%. Mažiausias kiekis (2,3%) dalelių buvo mažesnio nei 17 nm skersmens (33 pav.).



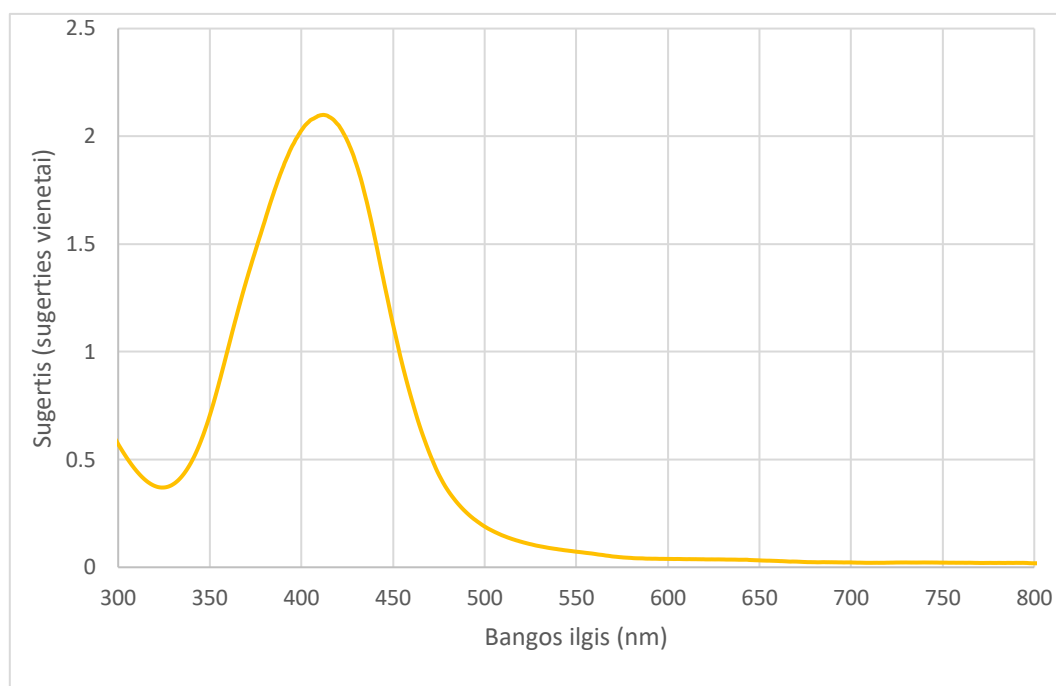
32 pav. Sidabro nanodalelių elektronogramos, gautos skirtingu didinimu.



33 pav. Sidabro nanodalelių skersmens skirstinys.

3.4 Sidabro nanodalelių optinė analizė

Sidabro nanodalelių buvimą koloidiniame tirpale rodo šviesos sugerties smailė 400-425 nm diapazone (34 pav.). Susintetintas koloidinis tirpalas buvo labai koncentruotas ($2,42 \cdot 10^{12}$ dalelių/ml), todėl norint užregistruoti neįsisotinusį signalą, tiriamas tirpalas buvo praskiestas 10 kartų vandeniu.

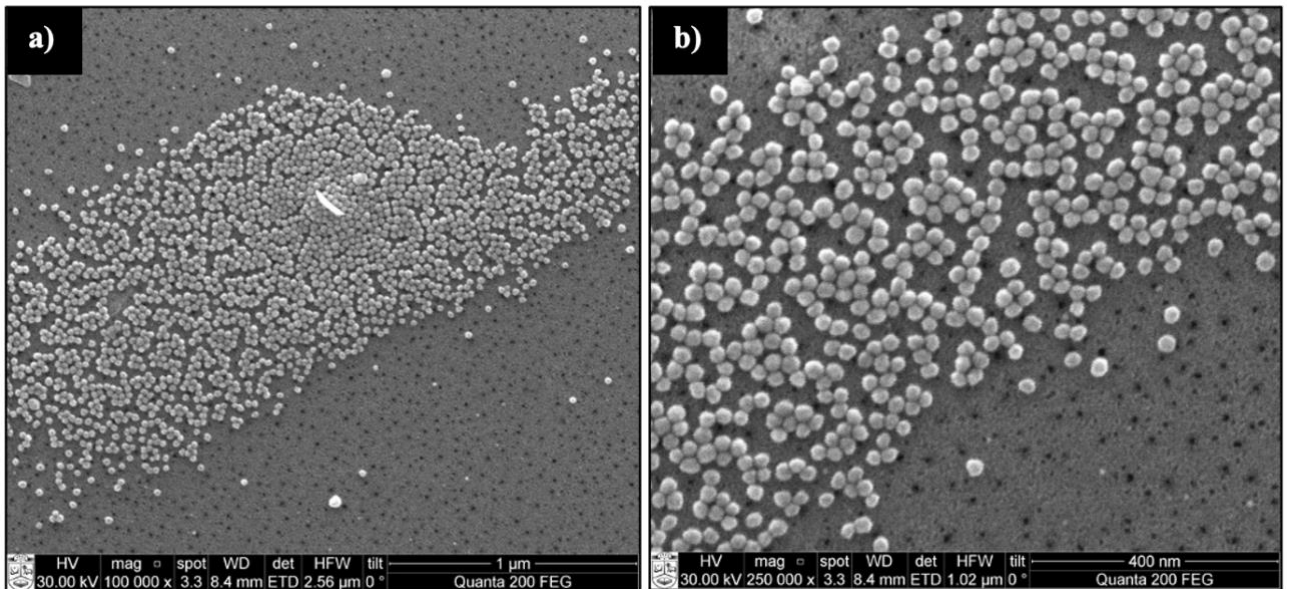


34 pav. Sidabro nanodalelių sugerties spektras 300-800 nm bangos ilgių intervale.

3.5 Sidabro nanodalelių nusodinimas ant porėtojo silicio kontroliuojamo įmerkimo būdu

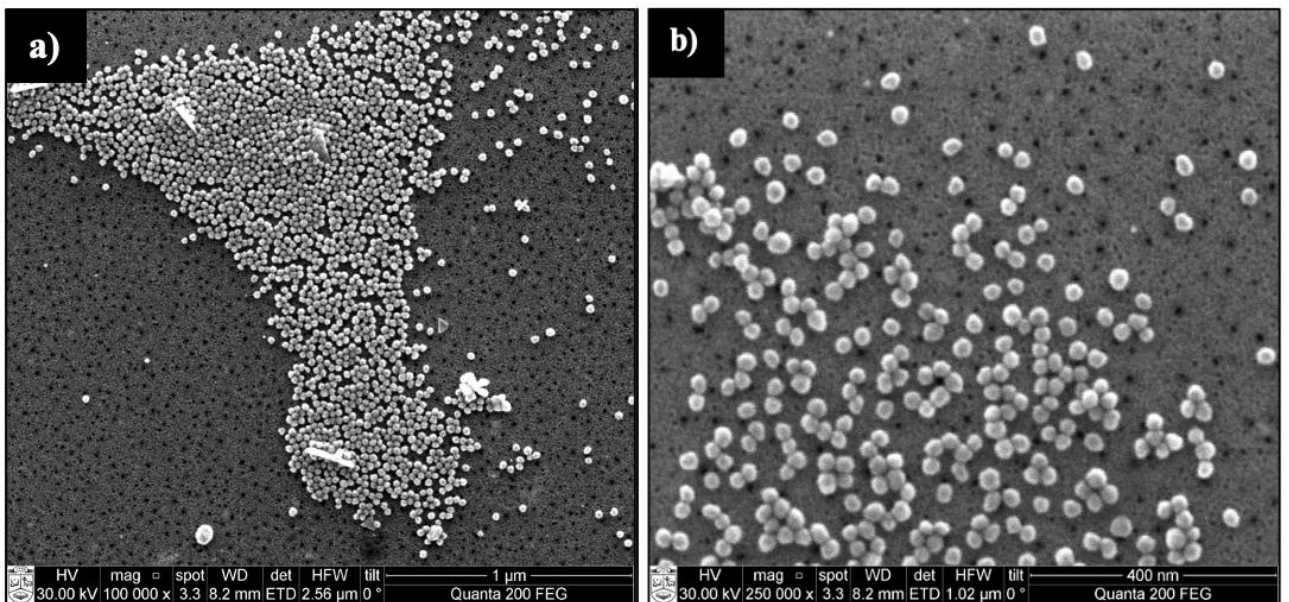
Bandiniai po sidabro nanodalelių nusodinimo, kai įmerkimo ir ištraukimo procesas kontroliuojamas, ant porėtojo silicio lustų, kurie buvo suformuoti esant 10% HF koncentracijai ir 20-300 mA/cm² srovės tankiui, buvo analizuojami skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Gauti paviršiaus vaizdai analizuoti siekiant įvertinti kaip porėtojo silicio struktūra (porų dydis ir išsidėstymas) lemia dalelių nusodinimą (sidabro nanodalelių tankis paviršiuje).

Porėtas silicis suformuotas naudojant 20 mA/cm² srovės tankį pasižymėjo mažomis poromis kurios tarpusavyje nesijungia ir yra nutolusios viena nuo kitos. Porų skersmuo 2,26-7,64 nm. Įvertinus SEM vaizduose matomą plotą, sidabro nanodalelės dengia 11,9% porėtojo silicio paviršiaus (35 pav.). Nusodintų sidabro nanodalelių skersmuo 18,5 nm \pm 2,5 nm. Sidabro nanodalelės tvarkingai išsidėsčiusios analizės plote, jos formuoja sąlyginai nedidelius plotus, vietomis matyti pavienės nanodalelės. Verta paminėti, kad dalelės formuoja vieną sluoksnį ant paviršiaus, t.y. retai pasitaiko, kad dalelės būtų viena ant kitos. Kadangi poros daug mažesnės nei sidabro nanodalelės, pastarosios nusėda ant paviršiaus.



35 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 20 mA/cm² srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant būdu: a) 100000x didinimas, b) 250000x didinimas.

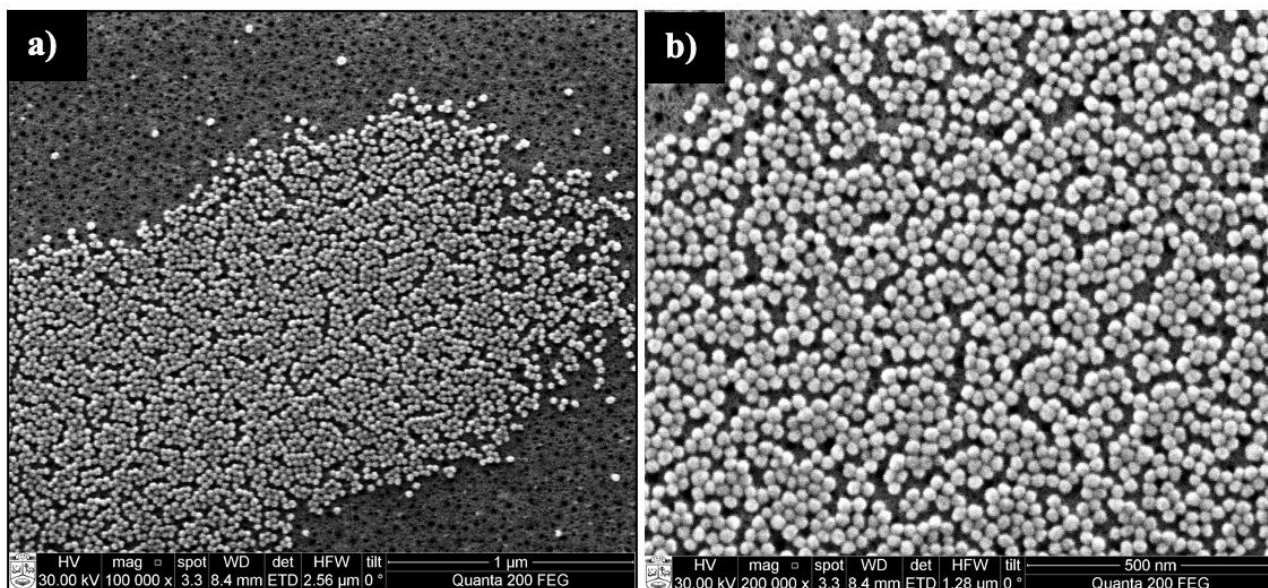
Didinant srovės tankį porėto silicio formavimo proceso metu formuojamos didesnės poros. Kai formavimo metu naudotas 40 mA/cm² srovės tankis, porų skersmuo yra 3,2-9,7 nm, o sidabro nanodalelės dengia 8,62% porėtojo silicio paviršiaus (36 pav.). Sidabro nanodalelių skersmuo 16,0 nm ±2,1 nm. Sidabro nanodalelės susiformavusios pavieniais arba nedideliais telkiniais. Kadangi poros kelis kartus mažesnės nei sidabro nanodalelės, pastarosios nusėda ant paviršiaus.



36 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 40 mA/cm² srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant būdu: a) 100000x didinimas, b) 250000x didinimas.

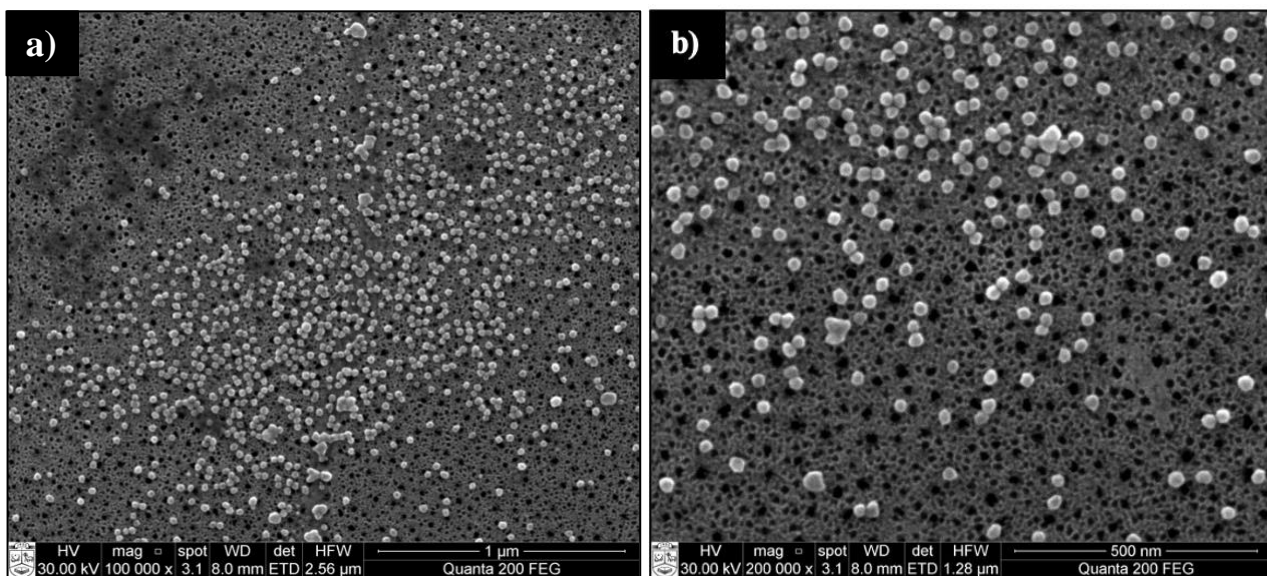
Esant 60 mA/cm², porų skersmuo 4,65-11,19 nm sidabro nanodalelės dengia 4,25% porėtojo silicio paviršiaus (37 pav.). Porų skersmuo 4,65-11,19 nm, o sidabro nanodalelių skersmuo

26,91 nm \pm 4,3 nm. Išlieka nanodalelių monosluoksniu nusodinimo tendencija, o dalelių sankaupos itin retos. Poroms nežymiai didėjant, sidabro nanodalelės išlieka kelis kartus didesnės, todėl nusėda ant paviršiaus.



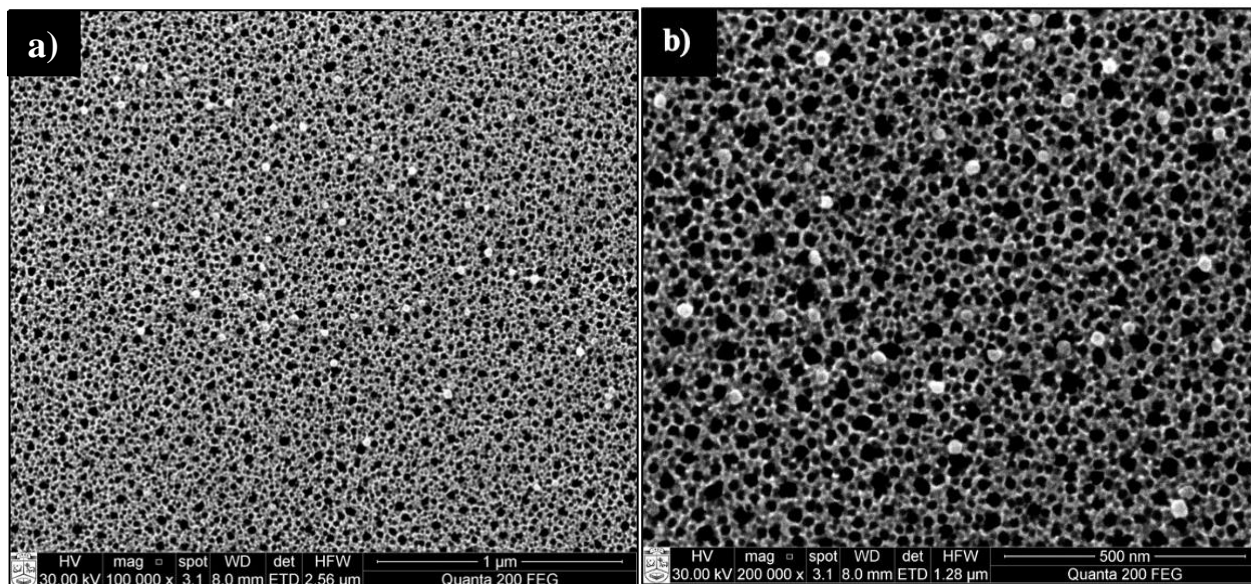
37 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 60 mA/cm² srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant būdu: a) 100000x didinimas, b) 200000x didinimas.

Esant 80 mA/cm² porų skersmuo 5,06-16,9 nm sidabro nanodalelės dengia 5,72% porėtojo silicio paviršiaus (38 pav.). Sidabro nanodalelių skersmuo 14,02 nm \pm 6,4 nm. Dalelės išsidėsčiusios pavieniui, nesimato didesnių dalelių monosluoksnių zonų, kaip buvo nustatyta prie mažesnių srovės tankių suformuotiems bandiniams. Dalelių ir porų dydžio skirtumas mažėja, todėl dalis dalelių jau gali patekti į porų vidų.



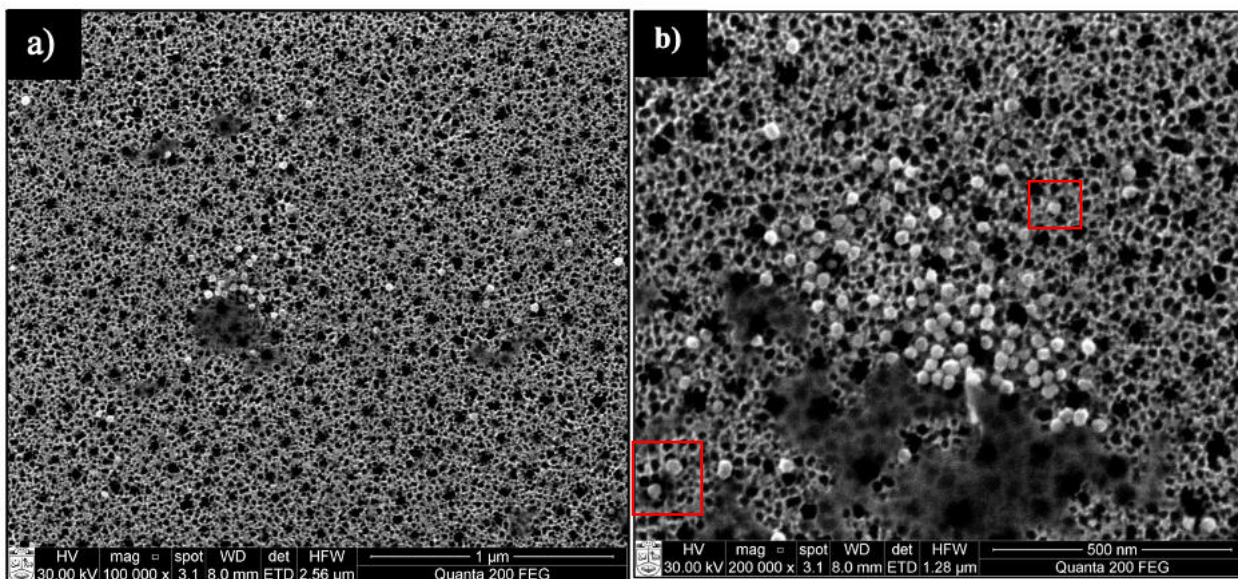
38 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 80 mA/cm² srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant būdu: a) 100000x didinimas, b) 200000x didinimas.

Esant 100 mA/cm^2 porų skersmuo $7,15\text{-}23,95 \text{ nm}$, o sidabro nanodalelės dengia tik $1,44\%$ porėtojo silicio paviršiaus (39 pav.). Sidabro nanodalelių skersmuo $13,6 \text{ nm} \pm 3,2 \text{ nm}$. Stebimos pavienės nanodalelės ant paviršiaus. Galima numanyti, jog dalelės yra porų viduje, kadangi natūraliai porėtas silicis yra nelaidi medžiaga ir atlikti analizę skenuojančiu mikroskopu yra ganėtinai sudėtinga dėl paviršiaus įsikrovimo. Tačiau šiuo atveju poros buvo gerai matomos net ir naudojant didelį didinimą (39 pav., b). Toks efektas analogiškas tyrimui, kai ant porėto silicio užgarinamas plonas metalo sluoksnis geresniam vaizdinimui.



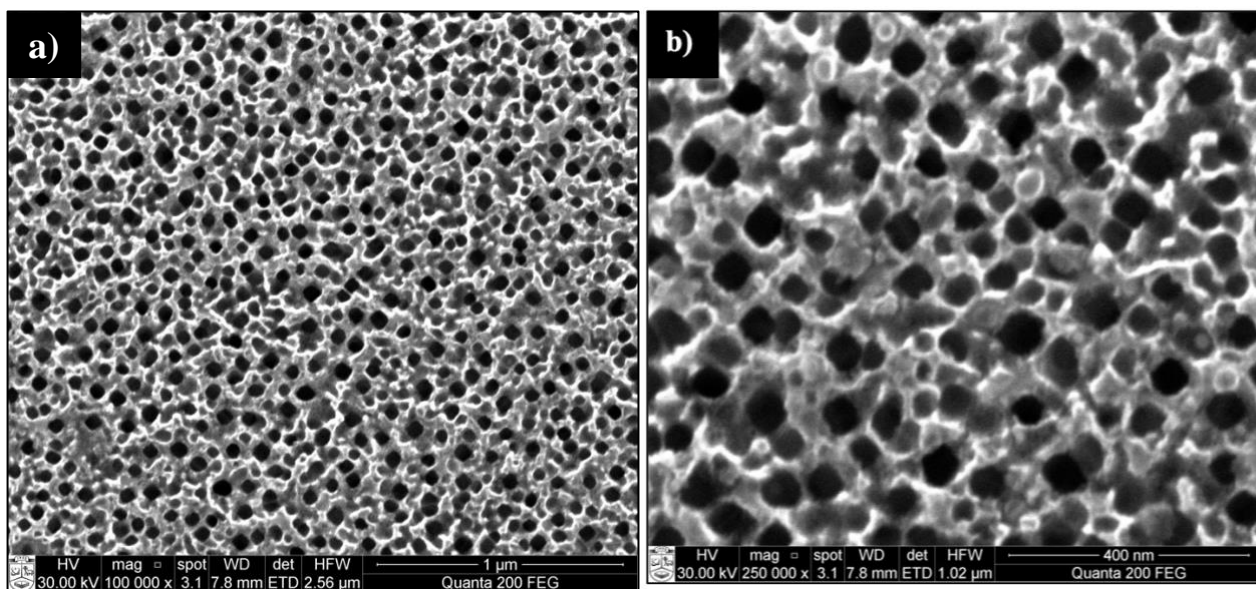
39 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 100 mA/cm^2 srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant būdu: a) $100000\times$ didinimas, b) $200000\times$ didinimas.

Esant 120 mA/cm^2 srovės tankiui porų skersmuo yra $7,19\text{-}26,64 \text{ nm}$, sidabro nanodalelės dengia $0,2\%$ porėtojo silicio paviršiaus (40 pav.). Sidabro nanodalelių skersmuo $12,02 \text{ nm} \pm 3,1 \text{ nm}$. Išlieka porų didėjimo tendencija, ko pasekoje sidabro nanodalelių ant paviršiaus mažėja. Šiuo atveju yra vietų kur aiškiai galima matyti, jog dalelės yra ne tik ant paviršiaus bet ir porose (40 b pav).



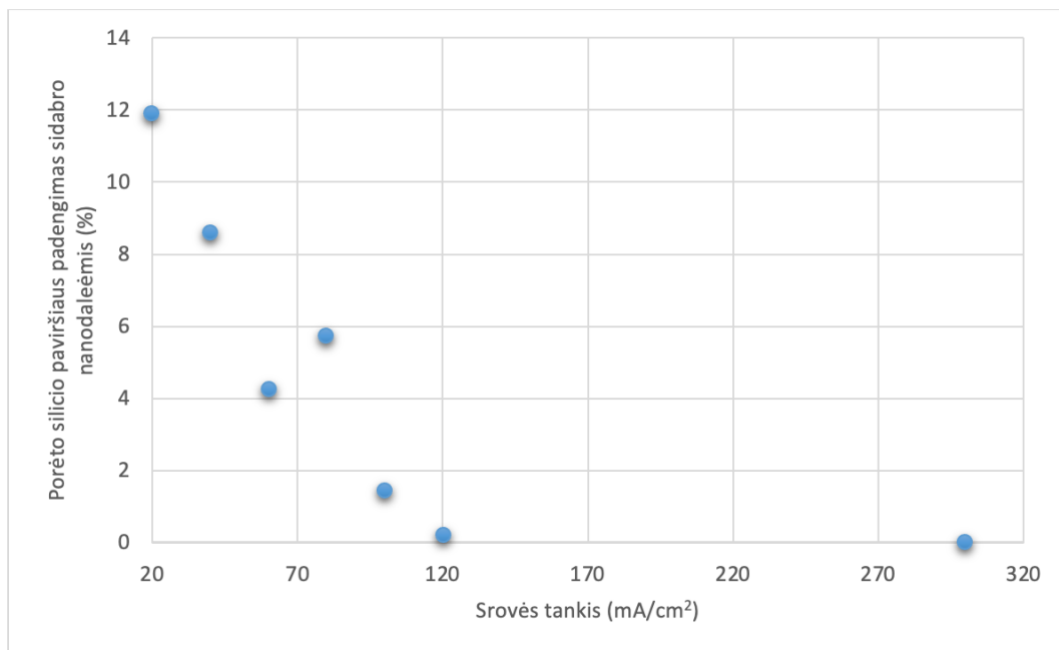
40 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 120 mA/cm^2 srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant būdu: a) 100000x didinimas, b) 200000x didinimas. Raudonai pažymėtos porose nusėdusios dalelės.

Esant 300 mA/cm^2 srovės tankiui formuojamos 7,25-20,72 nm skersmens poros silicyje. Kadangi paviršius labai šiurkštus, sunku identifikuoti ar matomi iškilumai yra sidabro nanodalelės, ant paviršiaus nesiformuoja dalelių monosluoksnis (41 pav.). Tikėtina, jog ryškiai pasikeitusi paviršiaus morfologija lėmė, jog sidabro nanodalelės nusėdo porų viduje, o ne ant paviršiaus.

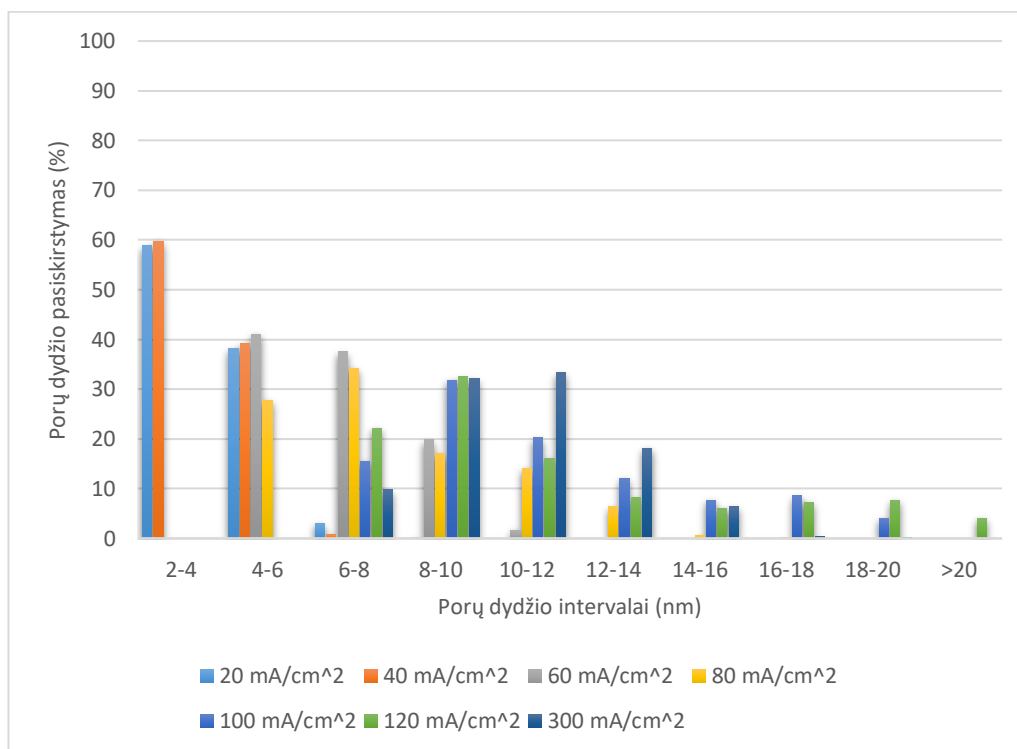


41 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 300 mA/cm^2 srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant būdu: a) 100000x didinimas, b) 250000x didinimas.

Didinant srovės tankį porėtojo silicio paruošimo metu, nusodintų sidabro nanodalelių tankis (42 pav.) ant porėtojo silicio pagrindų mažėja. Tam didelę įtaką turi didėjantis porų dydis didėjant srovės tankiui (43 pav.).



42 pav. Porėtojo silicio paviršiaus padengimo sidabro nanodalelėmis priklausomybė nuo srovės tankio, kai porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF.



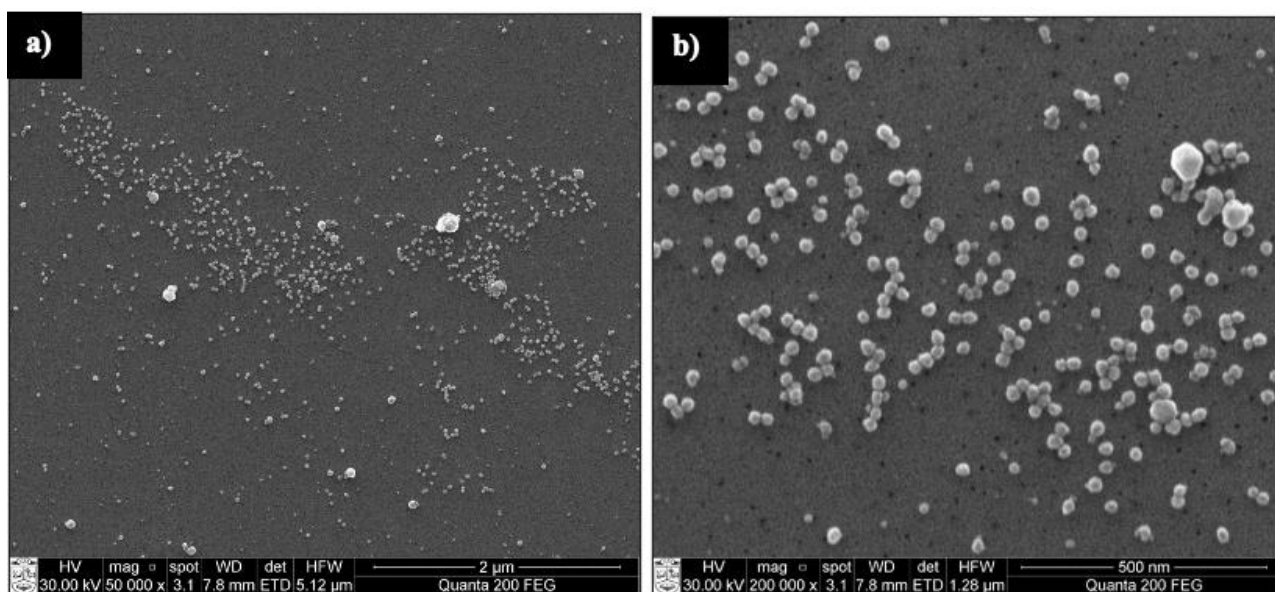
43 pav. Porėto silicio porų dydžio skirstinys keičiant srovės tankio vertes formavimo metu išlaikant pastovią 10% HF koncentraciją

3.6 Sidabro nanodalelių nusodinimas ant porėtojo silicio lustų rankinio įmerkimo būdu

Šio metodo išbandymui buvo parinkti bandiniai, kurie pasižymėjo didžiausiu ploto padengimu sidabro nanodalelėmis, kai buvo naudojamas kontroliuojamų sąlygų nusodinimas (3.5 skyrius).

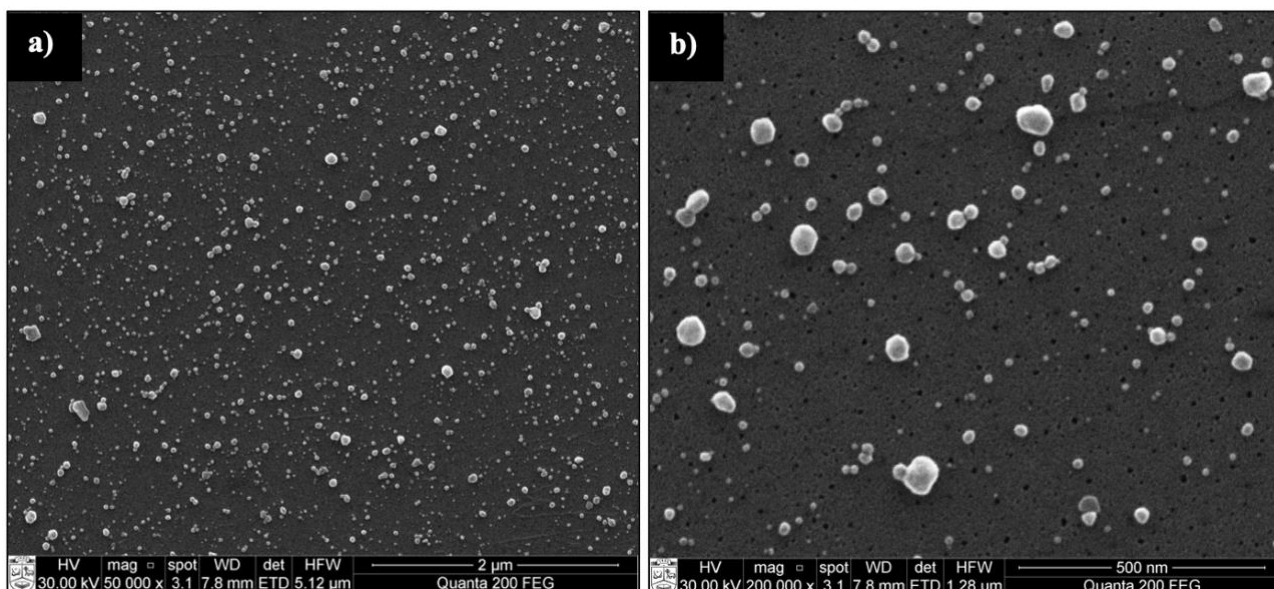
Parinkti porėtojo silicio lustai, kurie buvo suformuoti esant 10% HF koncentracijai ir 20-60 mA/cm² srovės tankiui. Po ištraukimo iš koloidinio tirpalo šių bandinių paviršius buvo analizuojamas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu.

Naudojant 20 mA/cm² srovės tankį porėtajame silicyje formuojamos mažo skersmens poros, o sidabro nanodalelės dengia 5,79% porėtojo silicio paviršiaus (44 pav.). Nusodinimas nėra efektyvus, kadangi nusėdusios dalelės nelinkusios formuoti monosluoksnių, jos linkusios išsidėstyti pavieniui ar formuoti kelių dalelių paviršines sankaupas. Verta paminėti, jog šiuo atveju yra įvairesnių dydžių dalelių ant paviršiaus ko nebuvo pastebėta nusodinant kontroliuojamu būdu.



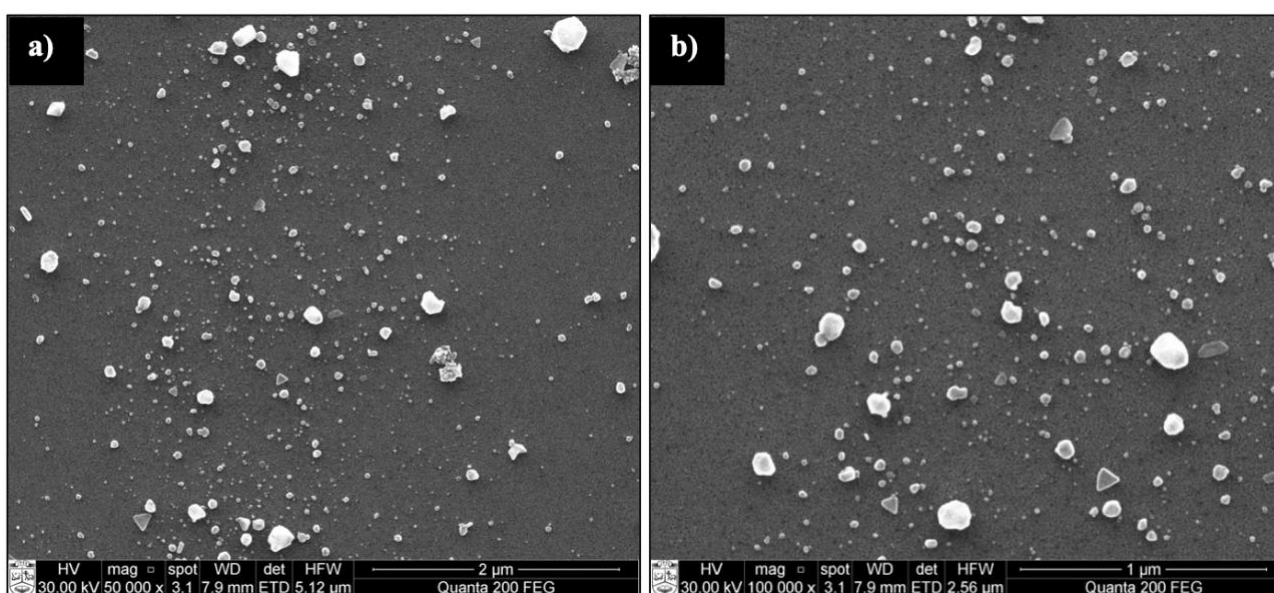
44 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 20 mA/cm² srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant rankiniu būdu: a) 50000x didinimas, b) 200000x didinimas.

Nusodinant daleles ant porėto silicio suformuoto naudojant 40 mA/cm² srovės tankį, sidabro nanodalelės dengia 5,87% porėtojo silicio paviršiaus (45 pav.). Metodo efektyvumas artimas bandiniui kuris suformuotas naudojant perpus mažesnę srovės tankį. Čia taip pat matoma įvairesnio dydžio nanodalelių (mažų ir didelių) ant paviršiaus, jos išsidėsčiusios pavieniui, nėra formuojamas ištisas monosluoksnis.



45 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 40 mA/cm^2 srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant rankiniu būdu: a) 50000x didinimas, b) 200000x didinimas.

Esant 60 mA/cm^2 sidabro nanodalelės dengia 4,99% porėtojo silicio paviršiaus (46 pav.). Šiuo metodu sidabro nanodalelės dar vangiau formavo sluoksnį ant paviršiaus, nei esant mažesniai srovės tankiui. Išliko pavienių nanodalelių nusėdimo tendencija.



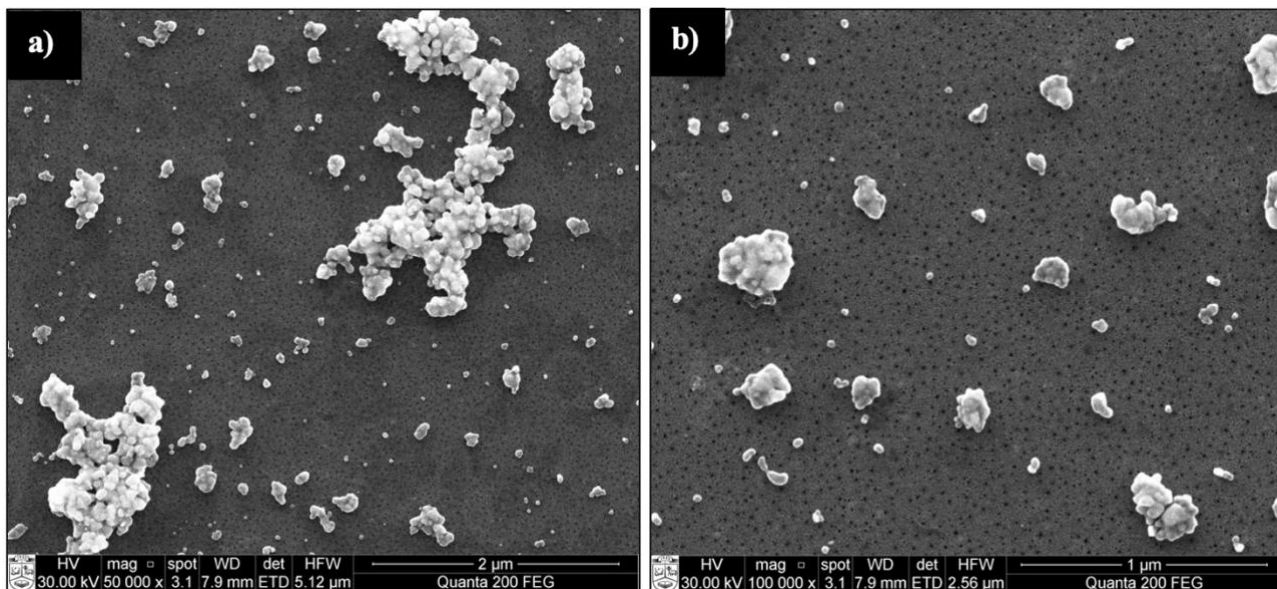
46 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 60 mA/cm^2 srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo dengimo įmerkiant rankiniu būdu: a) 50000x didinimas, b) 100000x didinimas.

3.6.1 Sidabro nanodalelių sluoksnio formavimas ant porėtojo silicio lustų užlašinant sidabro koloidinį tirpalą

Bandiniai po sidabro nanodalelių nusodinimo užlašinant sidabro koloidinio tirpalo ant porėtojo silicio lustų, kurie buvo suformuoti esant 10% HF koncentracijai ir $20\text{--}60 \text{ mA/cm}^2$ srovės tankiui, buvo

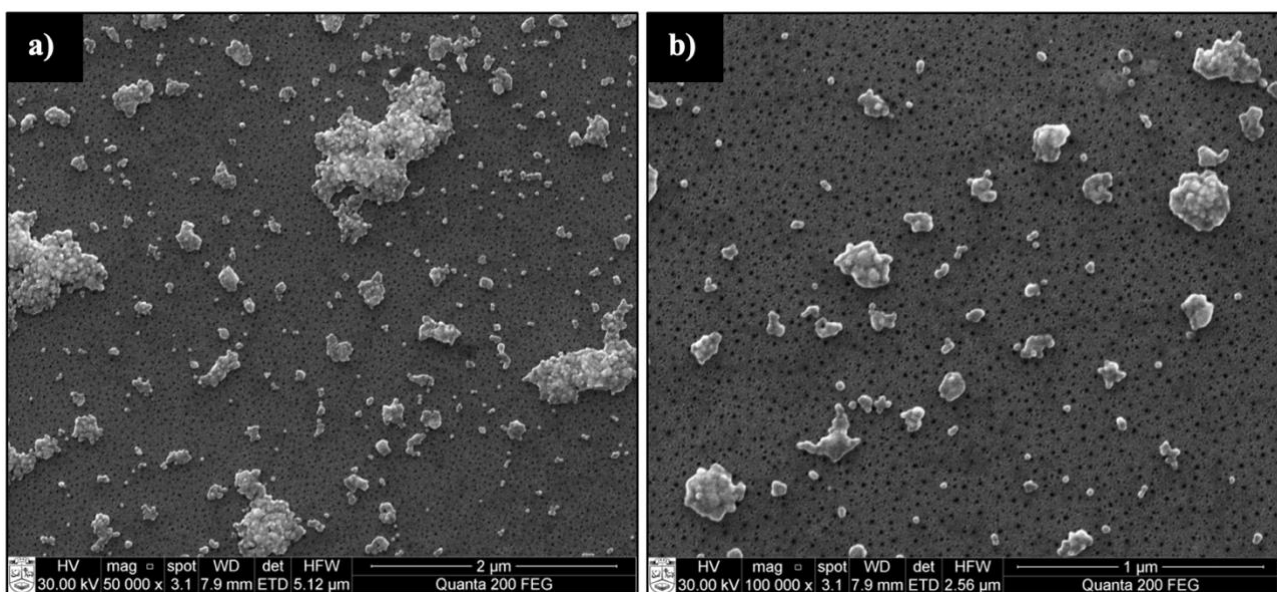
analizuojami skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Gauti paviršiaus vaizdai analizuoti siekiant įvertinti sidabro nanodalelių sluoksnio formavimą ir paviršiaus padengimą nanodalelėmis.

Porėto silicio bandiniams suformuotiems naudojant 20 mA/cm² srovės tankį, sidabro nanodalelės dengia 7,45% paviršiaus (47 pav.). Nanodalelės linkusios formuoti įvairaus dydžio aglomeratus, bet užfiksuota ir pavienių dalelių ant paviršiaus.



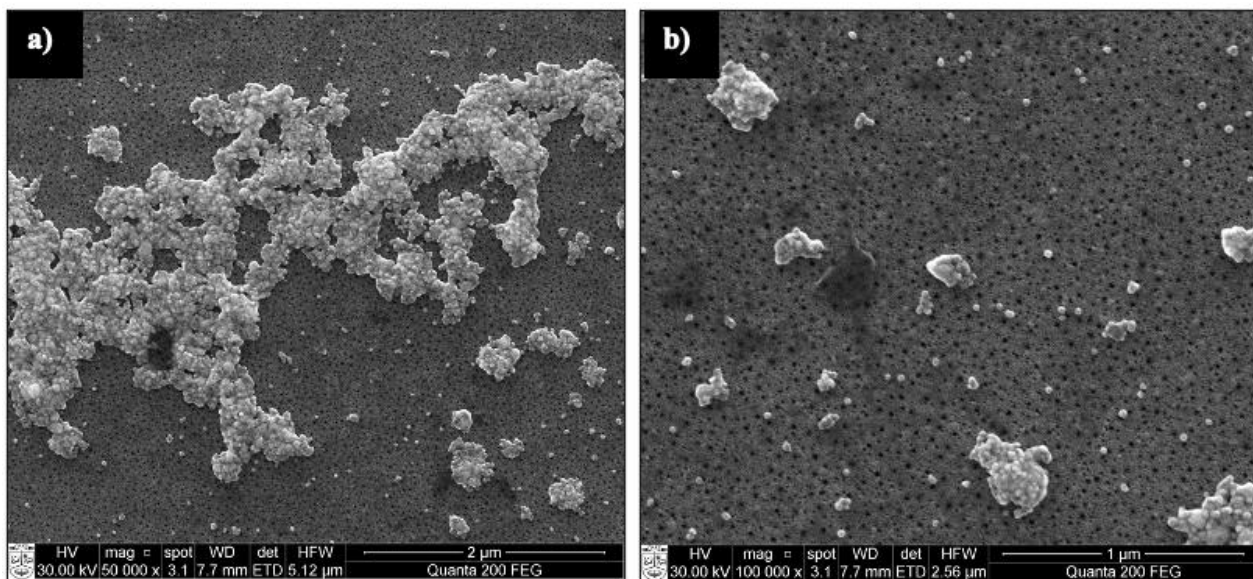
47 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 20 mA/cm² srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo užlašinimo būdu: a) 50000x didinimas, b) 100000x didinimas.

Porėto silicio bandiniams suformuotiems naudojant 40 mA/cm² srovės tankį, sidabro nanodalelės dengia 6,73% paviršiaus (48 pav.). Dalelės formavo didesnius aglomeratus lyginant su prieš tai analizuotu bandiniu (20 mA/cm²).



48 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 40 mA/cm² srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo užlašinimo būdu: a) 50000x didinimas, b) 100000x didinimas.

Porėto silicio bandiniams suformuotiems naudojant 60 mA/cm^2 srovės tankį, sidabro nanodalelės dengia 4,89% porėtojo silicio paviršiaus (49 pav.). Dalelių aglomeracijos tendencija ne tik išliko, bet ir suintensyvėjo, kadangi nusėdusios pavienės nanodalelės fiksuotos retai.



49 pav. Porėtojo silicio formavimo metu naudota 10% HF taikant 60 mA/cm^2 srovės tankį. Porėtojo silicio paviršius po sidabro nanodalelių nusodinimo užlašinimo būdu: a) 50000x didinimas, b) 100000x didinimas.

3.7 Porėtojo silicio lustų, dengtų sidabro nanodalelių sluoksniu, vilgymo analizė

Nusodinant nanodaleles yra tikėtinas paviršiaus šiurkštumo pokytis kurį įneša nauja medžiaga, todėl buvo atlikta pakartotinė vilgymo savybių analizė.

Vilgymo kampo matavimai atlikti su porėtojo silicio bandiniais, dengtais sidabro nanodalelių sluoksniu, kai jos nusodintos naudojant kontroliuojamą bandinio panardinimą ir ištraukimą iš kolodinio nanodalelių tirpalo. Rezultatai palyginti su pakartotinai matuotu porėtojo silicio bandinių vilgymo kampu. Vilgymo savybės gerėja nusodinus sidabro nanodaleles ant porėtojo silicio paviršiaus. Tą rodo sumažėjęs vilgymo kampas nusodinus sidabro nanodaleles ant porėtojo silicio:

- Esant 20 mA/cm^2 : vilgymo kampas nusodinus daleles pakito iš $61,24^\circ \pm 0,2^\circ$ į $52,03^\circ \pm 1,4^\circ$;
- Esant 40 mA/cm^2 : vilgymo kampas nusodinus daleles pakito iš $57,63^\circ \pm 0,2^\circ$ į $49,6^\circ \pm 0,2^\circ$;
- Esant 60 mA/cm^2 : vilgymo kampas nusodinus daleles pakito iš $47,4^\circ \pm 0,4^\circ$ į $44,68^\circ \pm 0,3^\circ$;
- Esant 80 mA/cm^2 : vilgymo kampas nusodinus daleles pakito iš $44,13^\circ \pm 0,7^\circ$ į $37,06^\circ \pm 0,4^\circ$;
- Esant 120 mA/cm^2 : vilgymo kampas nusodinus daleles pakito iš $49,17^\circ \pm 0,2^\circ$ į $25,5^\circ \pm 1^\circ$;
- Esant 250 mA/cm^2 : vilgymo kampas nusodinus daleles pakito iš $34,17^\circ \pm 0,2^\circ$ į $26,8^\circ \pm 3^\circ$;
- Esant 300 mA/cm^2 : vilgymo kampas nusodinus daleles pakito iš $35,28^\circ \pm 5^\circ$ į $28,1^\circ \pm 2^\circ$.

Pakartotiniai vilgymo kampo matavimai tomis pačiomis sąlygomis formuoto porėtojo silicio paviršiuje parodė vilgymo kampo pokyčius: esant 20 mA/cm^2 – padidėjo $\sim 1,5^\circ$, esant 40 mA/cm^2 – padidėjo $\sim 11^\circ$, esant 60 mA/cm^2 – sumažėjo $\sim 3,5^\circ$, esant 80 mA/cm^2 – padidėjo $\sim 15^\circ$, esant 120 mA/cm^2 – sumažėjo $\sim 26^\circ$, esant 250 mA/cm^2 – sumažėjo $\sim 73^\circ$, esant 300 mA/cm^2 – sumažėjo $\sim 83^\circ$. Formavimo metu naudojant mažesnę srovės tankį ($20\text{-}120 \text{ mA/cm}^2$) vilgymo savybės išliko hidrofilišės nepaisant kampo poslinkio į didesnę ar mažesnę pusę. Formavimo metu naudojant didesnę srovės tankį ($250\text{-}300 \text{ mA/cm}^2$) vilgymo savybės pakito gana žymiai iš hidrofobinių į hidrofilišes. Vilgymo savybių pokyčiams įtakos galėjo turėti bandinių paviršiuje galimai pradėjęs

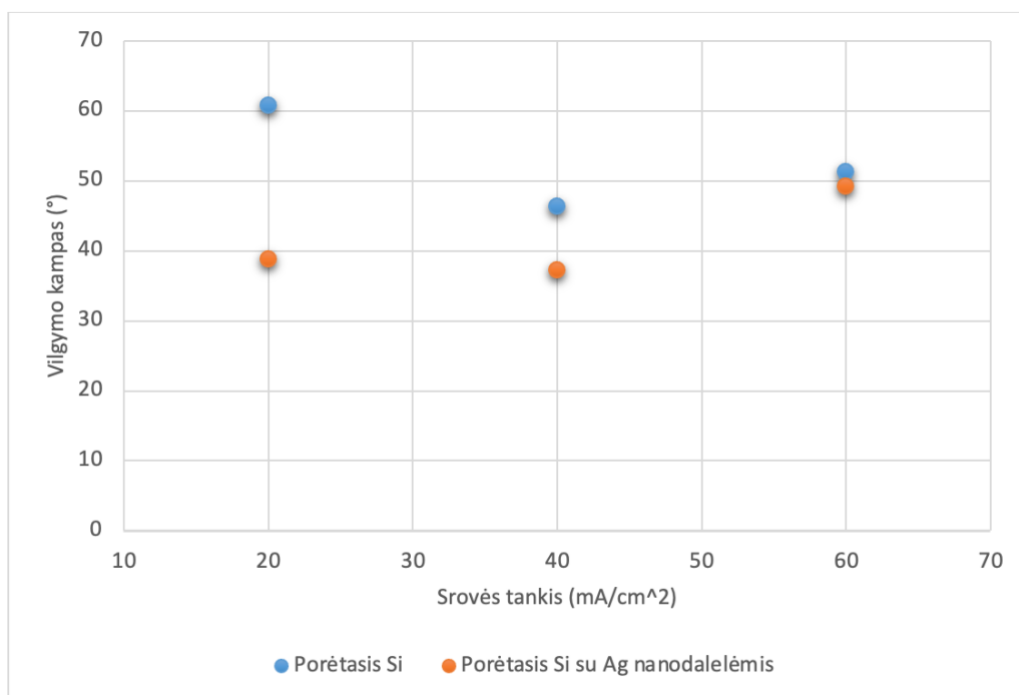
formuotis oksido sluoksnis, kadangi porėtasis silicis itin jautrus oksidacijai. Susidarius oksido sluoksniui vilgymo savybės gali pakisti iš hidrofobinių į hidrofilines. Kitiems nežymiems vilgymo kampo pokyčiams įtakos galimai turėjo netolygus paviršiaus šiurkštumas.

Vilgymo kampo matavimai atlikti su porėtojo silicio bandiniais, dengtais sidabro nanodalelių sluoksniu, kai porėtasis silicis 2 valandas laikytas koloidiniame nanodalelių tirpale (rankinio įmerkimo būdas). Nustatyta, jog paviršius yra hidrofilinis nepriklausomai nuo procese naudoto skirtingo srovės tankio:

- Esant 20 mA/cm^2 – $38,77^\circ \pm 0,1^\circ$;
- Esant 40 mA/cm^2 – $37,16^\circ \pm 0,2^\circ$;
- Esant 60 mA/cm^2 – $49,17^\circ \pm 0,2^\circ$.

Lyginant vilgymo rezultatus tarp porėtojo silicio bandinių ir porėtojo silicio su nusodintomis sidabro nanodalelėmis (50 pav.), pastebimos variacijos priklausomai nuo porėtojo silicio sintezės metu parinkto srovės tankio:

- Esant 20 mA/cm^2 – nusodinus sidabro nanodaleles, hidrofilinės savybės sustiprėjo, kadangi vilgymo kampas vidutiniškai sumažėjo net apie 22° .
- Esant 40 mA/cm^2 – nusodinus sidabro nanodaleles, hidrofilinės savybės sustiprėjo, tačiau jau ne taip intensyviai, kadangi vilgymo kampas sumažėjo vidutiniškai 9° .
- Esant 60 mA/cm^2 – nusodinus sidabro nanodaleles žymių pokyčių nepastebėta, hidrofilinės savybės išlieka panašios, sumažėjimas nežymus – apie 2° .



50 pav. Vilgymo kampo pokytis tarp porėtojo silicio paviršiaus ir porėtojo silicio lustų su nusodintomis sidabro nanodalelėmis.

Išvados

1. Nustatyta, jog suformavus poras silicio paviršiuje, iki 35% sumažinamas atspindžio koeficientas lyginant su neapdorotu siliciu (45% - ties 380 nm bangos ilgiu). Atspindžio koeficientas kito priklausomai nuo elektrocheminio ėsdinimo parametrų: didinant srovės tankį atspindžio koeficientas mažėja, kadangi porų dydis didėja. Daliai bandinių, suformuotų naudojant 5% HF koncentraciją (20 - 60 mA/cm²) ir 10% HF koncentraciją (20-140, 250-300 mA/cm²), buvo užregistruotos interferencinės juostos pasireiškiančios dėl storesnio porėto sluoksnio. Porėtam siliciui būdingas didesnis vilgymo kampas lyginant su neapdorotu siliciu dėl padidėjusio paviršiaus šiurkštumo.
2. Nusodinant sidabro nanodaleles ant porėtojo silicio padėklų, nanodalelių tankis paviršiuje mažėjo didėjant porų dydžiui (nuo ~2 iki 27 nm), kadangi mažesnės nanodalelės nusėda porų viduje, o ne ant paviršiaus. Srovės tankiui esant nuo 20 iki 120 mA/cm² paviršiuje suformuotos 2,26-26,64 nm skersmens poros šalia kurių 7,62-31,21 nm skersmens sidabro nanodalelės paviršiuje užima 0,2 - 11,9% analizuojamo paviršiaus ploto. Porų skersmens didėjimas būdingas didinant srovės tankį (nuo 20 iki 300 mA/cm²), o nusėdusių sidabro nanodalelių tankis mažėja nuo 11,9 iki 0%, kadangi dalelės nusėda į poras.
3. Efektyviausias sidabro nanodalelių nusodinimo metodas yra kontroliuojamo įmerkimo metodas, kadangi nusėdusios dalelės formuoja monosluoksnius, o maksimalus paviršiaus padengimas yra 11,9%. Įmerkiant rankiniu būdu į koloidinį tirpalą ir inkubuojant dvi valandas gaunamas mažiau efektyvus nusodinimas, kadangi padengiamas iki 5,9% paviršiaus plotas. Užlašinus lašą tiesiogiai ant bandinio dalelės nusėdusios užima iki 7,45% paviršiaus, tačiau būdinga ryški dalelių aglomeracija.

Literatūros sąrašas

- [1] J. Su, H. Yu, X. Quan, S. Chen, and H. Wang, “Hierarchically porous silicon with significantly improved photocatalytic oxidation capability for phenol degradation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 138–139, pp. 427–433, 2013.
- [2] X. Sun, P. Sharma, G. Parish, and A. Keating, “Enabling high-porosity porous silicon as an electronic material,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 312, no. October 2020, p. 110808, 2021.
- [3] A. C. Fernandes da Silva and L. Â. Berni, “Multilayer porous silicon as visible radiation absorber,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 112, no. November 2020, 2021.
- [4] M. Q. Zayer, A. M. Alwan, A. S. Ahmed, and A. B. Dheyab, “Accurate controlled deposition of silver nanoparticles on porous silicon by drifted ions in electrolytic solution,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 9, pp. 1024–1030, 2019.
- [5] M. H. Sun *et al.*, “Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 12, pp. 3479–3563, 2016.
- [6] L. Qin *et al.*, “Hydrophobicity-induced electrostatic interfacial self-assembly for porous silica nanospheres with tunable pore sizes and pore hierarchies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 405, no. May 2020, p. 126936, 2021.
- [7] A. Sola-Rabada *et al.*, “Biogenic porous silica and silicon sourced from Mexican Giant Horsetail (*Equisetum myriochaetum*) and their application as supports for enzyme immobilization,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 166, pp. 195–202, 2018.
- [8] S. K. K. Rahul Sathyanath, A. Aarthi, “Liquid film entrainment during dip coating on a saturated porous substrate,” p. 6, 2021.
- [9] C. Garcia-Cabezón, C. Salvo-Comino, C. Garcia-Hernandez, M. L. Rodríguez-Mendez, and F. Martín-Pedrosa, “Nanocomposites of conductive polymers and nanoparticles deposited on porous material as a strategy to improve its corrosion resistance,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 403, no. September, p. 126395, 2020.
- [10] N. Naveas *et al.*, “Fabrication and characterization of nanostructured porous silicon-silver composite layers by cyclic deposition: Dip-coating vs spin-coating,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 36, 2020.
- [11] Y. Hao, S. Chen, L. Wu, R. Chen, P. Sun, and T. Chen, “Hierarchically porous silica supported ceria and platinum nanoparticles for catalytic combustion of toluene,” *J. Alloys Compd.*, vol. 867, p. 159030, 2021.
- [12] X. Li, L. Zhao, C. Shao, X. Li, W. Sun, and Y. Liu, “Immobilization of ultrafine Ag nanoparticles on well-designed hierarchically porous silica for high-performance catalysis,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 530, pp. 345–352, 2018.
- [13] X. Y. Wang *et al.*, “Facile construction of ratiometric electrochemical immunosensor using hierarchical PtCoIr nanowires and porous SiO₂@Ag nanoparticles for accurate detection of septicemia biomarker,” *Bioelectrochemistry*, vol. 140, p. 107802, 2021.
- [14] M. Ramesh and H. S. Nagaraja, “The effect of etching time on structural properties of Porous silicon at the room temperature,” *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 6, pp. 2085–2090, 2016.
- [15] A. Poulon-Quintin *et al.*, “Chemical surface modification of lithium disilicate needles of a silica-based ceramic after HF-etching and ultrasonic bath cleaning: Impact on the chemical bonding with silane,” *Dent. Mater.*, pp. 1–8, 2021.
- [16] H. Song *et al.*, “Effect of surface modification by thermally oxidization and HF etching on UV

- photoluminescence emission of porous silicon,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 18, pp. 5655–5659, 2008.
- [17] Z. U. H. Khan *et al.*, “Biomedical applications of green synthesized Nobel metal nanoparticles,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 173, no. April, pp. 150–164, 2017.
- [18] K. B. Tan, D. Sun, J. Huang, T. Odoom-Wubah, and Q. Li, “State of arts on the bio-synthesis of noble metal nanoparticles and their biological application,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 30, pp. 272–290, 2021.
- [19] F. Al-Otibi *et al.*, “Biosynthesis of silver nanoparticles using *Malva parviflora* and their antifungal activity,” *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 28, no. 4, pp. 2229–2235, 2021.
- [20] S. A. Dhar, R. A. Chowdhury, S. Das, M. K. Nahian, D. Islam, and M. A. Gafur, “Plant-mediated green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Phyllanthus emblica* fruit extract,” *Mater. Today Proc.*, vol. 42, pp. 1867–1871, 2021.
- [21] Y. Wang, A. Chinnathambi, O. Nasif, and S. A. Alharbi, “Green synthesis and chemical characterization of a novel anti-human pancreatic cancer supplement by silver nanoparticles containing *Zingiber officinale* leaf aqueous extract,” *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 4, p. 103081, 2021.
- [22] C. V. Restrepo and C. C. Villa, “Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: A review,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 15, no. January, p. 100428, 2021.
- [23] W. Yang, M. Pan, C. Huang, Z. Zhao, J. Wang, and H. Zeng, “Graphene oxide-based noble-metal nanoparticles composites for environmental application,” *Compos. Commun.*, vol. 24, no. January, p. 100645, 2021.
- [24] S. Sugumaran and C. S. Bellan, “Transparent nano composite PVA-TiO₂ and PMMA-TiO₂ thin films: Optical and dielectric properties,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 125, no. 18, pp. 5128–5133, 2014.
- [25] E. Nativ-Roth, K. Rechav, and Z. Porat, “Deposition of gold and silver on porous silicon and inside the pores,” *Thin Solid Films*, vol. 603, pp. 88–96, 2016.
- [26] Z. Li, L. Jia, Y. Li, T. He, and X. M. Li, “Ammonia-free preparation of Ag@SiO₂ core/shell nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 345, pp. 122–126, 2015.
- [27] L. Li, Y. Si, B. He, and J. Li, “Au-Ag alloy/porous-SiO₂ core/shell nanoparticle-based surface-enhanced Raman scattering nanoprobe for ratiometric imaging analysis of nitric oxide in living cells,” *Talanta*, vol. 205, no. February, p. 120116, 2019.
- [28] T. Zhang *et al.*, “Periodic Porous Alloyed Au-Ag Nanosphere Arrays and Their Highly Sensitive SERS Performance with Good Reproducibility and High Density of Hotspots,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 11, pp. 9792–9801, 2018.
- [29] C. Sinturel, M. Vayer, F. Mahut, F. Bonnier, I. Chourpa, and E. Munnier, “Influence of PLGA nanoparticles on the deposition of model water-soluble biocompatible polymers by dip coating,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 608, no. September 2020, p. 125591, 2021.
- [30] J. P. Fernández-Hernán, A. J. López, B. Torres, and J. Rams, “Influence of roughness and grinding direction on the thickness and adhesion of sol-gel coatings deposited by dip-coating on AZ31 magnesium substrates. A Landau–Levich equation revision,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 408, no. January, 2021.
- [31] P. M. T. Ly, K. D. J. Mitas, U. Thiele, and S. V. Gurevich, “Two-dimensional patterns in dip coating - first steps on the continuation path,” *Phys. D Nonlinear Phenom.*, vol. 409, p. 132485, 2020.

- [32] G. H. Nam *et al.*, “Modulation of semiconducting behavior in carbon nanotube Langmuir-Blodgett film based devices by controlling the effective channel dimension,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 481, no. February, pp. 540–544, 2019.
- [33] B. M. Dincau, M. Z. Bazant, E. Dressaire, and A. Sauret, “Capillary sorting of particles by dip coating,” *arXiv*, no. November, 2020.
- [34] R. Krechetnikov and G. M. Homsy, “Experimental study of substrate roughness and surfactant effects on the Landau-Levich law,” *Phys. Fluids*, vol. 17, no. 10, 2005.
- [35] I. R. Sadiq and R. Usha, “Thin Newtonian film flow down a porous inclined plane: Stability analysis,” *Phys. Fluids*, vol. 20, no. 2, 2008.
- [36] D. Graham, M. Moskovits, and Z. Q. Tian, “SERS-facts, figures and the future,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 13, pp. 3864–3865, 2017.
- [37] G. N. Mathioudakis, A. Soto Beobide, S. H. Anastasiadis, and G. A. Voyiatzis, “Surface enhanced Raman scattering of brilliant green: Packing density and stabilizing effect of the cationic surfactant CTAB on the ‘hotspot’ spacing,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 610, no. November 2020, p. 125912, 2021.
- [38] S. Hernandez, J. V. Perales-rondon, A. Heras, and A. Colina, “Electrochimica Acta Enhancement factors in electrochemical surface oxidation enhanced Raman scattering,” vol. 380, 2021.
- [39] J. Langer *et al.*, “Present and future of surface-enhanced Raman scattering,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 28–117, 2020.
- [40] C. Qian *et al.*, “Facile preparation of self-assembled black phosphorus-based composite LB films as new chemical gas sensors,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 608, no. August 2020, p. 125616, 2021.
- [41] O. Manual, “LT-102,” 2005.
- [42] “<https://medziagos.ktu.edu>.”
- [43] A. Wetting and A. F. O. R. Varying, “Drop Shape Analyzer – Dsa30E Samples and Tasks Always Set for New Tasks –.”
- [44] <https://www.kruss-scientific.com/en/products-services/advance-software>, “No Title.”
- [45] M. Azadi Tabar, M. H. Ghazanfari, and A. Dehghan Monfared, “Compare numerical modeling and improved understanding of dynamic sessile drop contact angle analysis in Liquid-Solid-Gas system,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 184, no. July 2019, p. 106552, 2020.
- [46] E. Bormashenko, “Young, Boruvka-Neumann, Wenzel and Cassie-Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 345, no. 1–3, pp. 163–165, 2009.
- [47] S. Krainer and U. Hirn, “Contact angle measurement on porous substrates: Effect of liquid absorption and drop size,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 619, no. March, p. 126503, 2021.
- [48] H. Imani and S. Sarkhani, “High spectral range, high speed fiber optic spectrometer,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 126, no. 15–16, pp. 1419–1422, 2015.
- [49] S. Piao, T. Okura, and M. Irie, “On-site evaluation of Wagyu beef carcasses based on the monounsaturated, oleic, and saturated fatty acid composition using a handheld fiber-optic near-infrared spectrometer,” *Meat Sci.*, vol. 137, no. November 2017, pp. 258–264, 2018.
- [50] “https://litexbeam.ftmc.lt/Tecnai_G2_F20_X.php.”
- [51] “<https://imagej.net>.”
- [52] A. Sánchez-Paternina, A. D. Román-Ospino, M. Martínez, J. Mercado, C. Alonso, and R. J. Romañach, “Near infrared spectroscopic transmittance measurements for pharmaceutical

- powder mixtures,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 123, pp. 120–127, 2016.
- [53] R. J. Martín-Palma, P. D. McAtee, R. Ramadan, and A. Lakhtakia, “Hybrid Nanostructured Porous Silicon-Silver Layers for Wideband Optical Absorption,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019.
- [54] N. H. Maniya, S. R. Patel, and Z. V. P. Murthy, “Electrochemical preparation of microstructured porous silicon layers for drug delivery applications,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 55, no. 1, pp. 144–150, 2013.

Padėka

Už porėto silicio formavimą ir sidabro nanodalelių sintezę dėkojame Medžiagų mokslo instituto doktorantei Nadzeyai Khinevich.