

I.I. Скрипник<sup>1</sup>, С.І. Нічкало<sup>1</sup>, Н.О. Штангрет<sup>2</sup>

## Вплив кластеризації кремнієвих нанодротів, виготовлених методом метал-асистованого хімічного травлення, на їх антивідбивні характеристики

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна, [igor.i.skrypnyk@lpnu.ua](mailto:igor.i.skrypnyk@lpnu.ua).

<sup>2</sup>Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, Львів, Україна, [shtangretnazar1993@gmail.com](mailto:shtangretnazar1993@gmail.com)

Кремнієві нанодроти цінні своїми унікальними властивостями. Використовуючи метал-каталітичне хімічне травлення, було виготовлено кремнієві нанодроти та досліджено вплив кластеризації, шорсткості та довжини на змочування. Гідрофобність залежить від кластеризації кремнієвих нанодротів, на яку впливає їх довжина. Найбільший контактний кут (~95°) був для нанодротів довжиною 8,5 мкм. Нижче за 8 мкм мінімальне утворення кластерів сприяє змочуванню, тоді як довші нанодроти утворюють більші кластери та гідрофобні поверхні. Для аналізу результатів використано модель Кессі-Бакстера з подальшим переходом до моделі Венцеля. Модифікація морфології поверхні нанодротів може покращити антивідбивні властивості. Метал-каталітичне хімічне травлення дозволяє контролювати довжину та змочуваність кремнієвих нанодротів, що може бути використано при розробці пристроїв на основі кремнію.

**Ключові слова:** кремнієві нанодроти, змочувальні властивості, супергідрофобні поверхні, метал-каталітичне хімічне травлення.

Подано до редакції 03.09.2024; прийнято до друку 15.12.2024.

### Вступ

Кремнієві нанодроти (SiNWs) привернули значну увагу останніми роками завдяки їхній сумісності з існуючими кремнієвими технологіями та унікальним фізико-хімічними властивостями, які відкривають широкі можливості для застосування. SiNWs вважаються цінними компонентами в різних галузях, таких як мікроелектроніка, оптоелектроніка, енергозбереження та біомедицина [1, 2]. Їхнє високе співвідношення поверхні до об'єму, можливість налаштування електронних властивостей і здатність до функціоналізації різними хімічними сполуками роблять їх надзвичайно універсальними матеріалами. Наприклад, у фотоелектриці SiNWs використовують для підвищення поглинання світла і зниження коефіцієнта відбивання, що сприяє підвищенню ефективності сонячних елементів [3–12]. Крім того, SiNWs є перспективними кандидатами для створення супергідрофобних поверхонь, що мають важливе

значення для самоочищувальних технологій [13], антизабруднюючих покриттів і мікрофлюїдики [14]. Гідрофобні та супергідрофобні поверхні особливо цікаві для пристроїв, які працюють у вологих середовищах або потребують ефективного управління рідиною. Можливість тонкого налаштування змочуваності SiNWs за допомогою контролю морфології поверхні є критичним фактором для оптимізації їх продуктивності у таких застосуваннях. Поведінка змочування, описана моделями Кессі-Бакстера та Венцеля, залежить від шорсткості та геометричного розташування наноструктур. Вивчення переходу між цими режимами змочування, а також вплив таких факторів, як довжина, діаметр і агрегація нанодротів на гідрофобність, залишається актуальною темою досліджень. У кількох дослідженнях розглядалося використання SiNWs для створення антивідбивних та гідрофобних поверхонь, проте точна роль геометричних параметрів у переході між режимами змочування досі не є повністю

зрозумілою. У даній роботі досліджено взаємозв'язок між геометричними розмірами SiNWs, отриманих методом метал-каталітичного хімічного травлення (MACE), та їхніми властивостями змочування. Оптимізуючи характеристики поверхні, отримані результати мають потенціал для підвищення ефективності кремнієвих пристроїв, особливо у застосуваннях для сонячної енергетики та мікрофлюїдики.

## I. Методика експерименту

У цьому розділі представлено методику проведення досліджень впливу геометричних розмірів кремнієвих нанодротів, отриманих методом MACE, на їхні антивідбивні властивості. Антивідбивні властивості, зокрема гідрофобність, досліджували за допомогою методу "нерухомої краплі", вимірюючи кут змочування поверхні SiNWs різних розмірів водою з подальшим відбором експериментальних зразків SiNWs, а також вимірюванням їхніх геометричних розмірів і впорядкуванням. Для дослідження зразки з SiNWs готували за допомогою методу MACE [15]. Для цього на підкладки Si *n*-типу провідності з кристалографічною орієнтацією (100) наносили частинки срібла з розчину нітрату срібла (AgNO<sub>3</sub>), після чого проводили травлення за допомогою плавикової кислоти (HF) і перекису водню (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Було обрано три зразки, в яких спостерігалось утворення нанодротів при різних часах нанесення срібла (15, 30, 120 секунд) і різних часах травлення (1 та 5 хвилин). Геометричні розміри та відстані між нанодротоми вимірювали за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення. Для цього аналізували мікрофотографії, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа СЕЛМІ РЕМ106І. Вимірювання виконували для всіх інших геометричних параметрів, включаючи висоту, діаметр та відстані між нанодротоми. Вимірювання геометричних розмірів та періоду розташування нанодротів проводили за допомогою програмного забезпечення ImageJ.

## II. Результати і обговорення

Рисунки 1–3 демонструють результати вимірювання відстані між нанодротоми, а також інших геометричних параметрів, таких як висота, діаметр та період розташування.

Визначення геометричних параметрів є важливим для подальших досліджень. На основі отриманих результатів можна описати, як геометричні розміри нанодротів впливають на антивідбивні властивості поверхні.

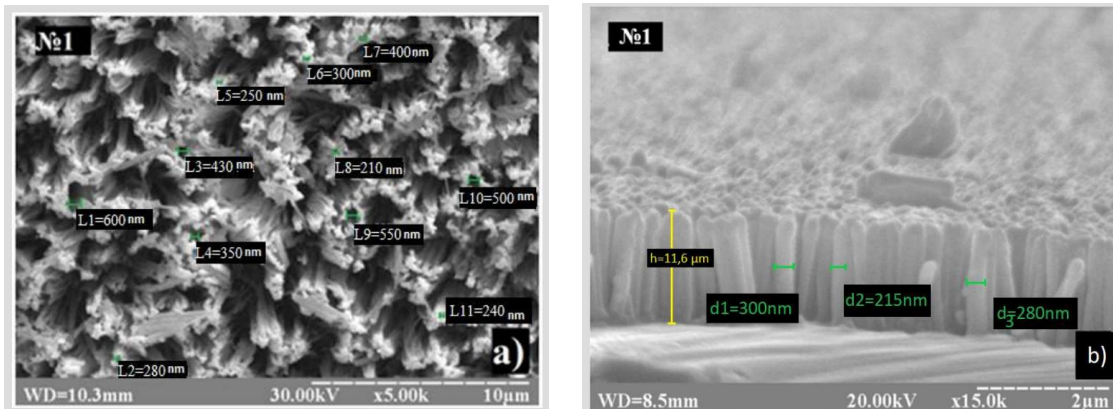


Рис. 1. SEM зображення зразка підкладки Si *n*-типу з орієнтацією (100) після нанесення частинок Ag протягом 15 с і травлення протягом 1 хв: а) вигляд зверху; б) бокова проекція.

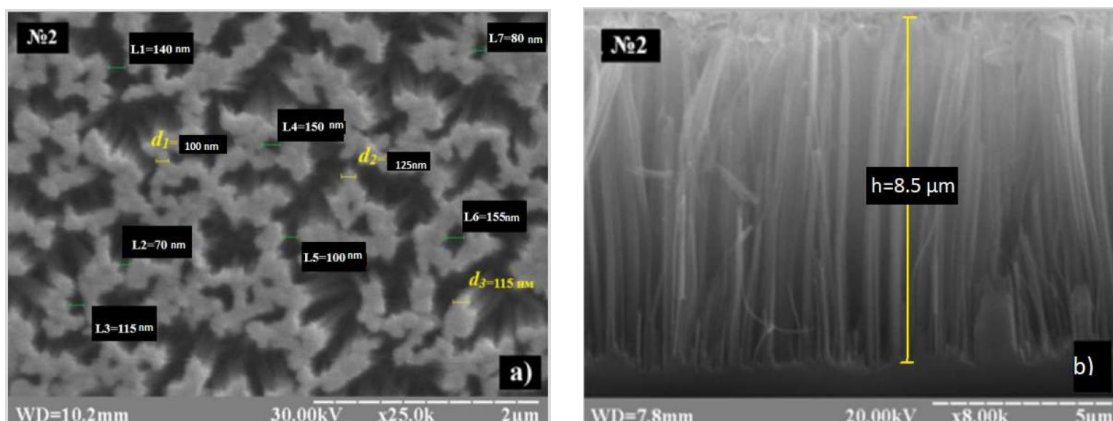


Рис. 2. SEM зображення зразка підкладки Si *n*-типу з орієнтацією (100) після нанесення частинок Ag протягом 30 с і травлення протягом 5 хв: а) вигляд зверху; б) бокова проекція.

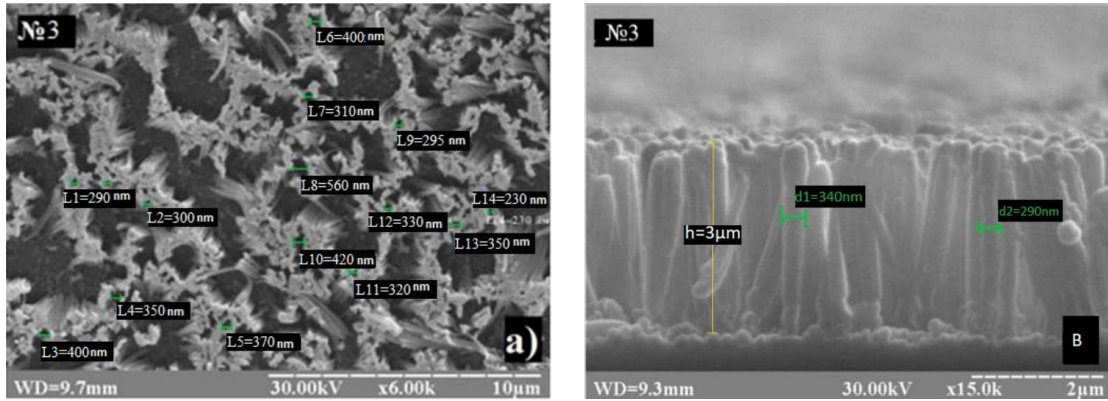


Рис. 3. SEM зображення зразка підкладки Si n-типу з орієнтацією (100) після нанесення частинок Ag протягом 120 с і травлення протягом 5 хв: а) вигляд зверху; б) бокова проекція.

На основі результатів досліджень кремнієвих підкладок з SiNWs різних геометричних розмірів і впорядкованості на поверхні, можна визначити, яка морфологія нанодротів покращує гідрофобні властивості поверхні і, відповідно, є найбільш оптимальною для використання в мікроелектронних пристроях. Тому наступним етапом експерименту було дослідження гідрофобності SiNWs за допомогою методу "нерухомої краплі". Краплі дистильованої води середнім об'ємом приблизно 2 мл були нанесені на поверхню за допомогою шприца, після чого був зафіксований кут змочування ( $\theta$ ) води з поверхнею зразків нанодротів за допомогою USB-мікроскопа. Після цього з інтервалом 5 с кут змочування був виміряний знову. Отримані зображення кута змочування води на поверхні були проаналізовані за допомогою програмного забезпечення ImageJ, яке

дозволило точно виміряти кут на межі рідина/тверде тіло. Отримані результати представлені на Рисунках 4–6.

Значення геометричних параметрів нанодротів та кути змочування представлено в Таблиці 1.

Як показано на Рисунках 4–6, кут змочування води зменшився приблизно на 25% для зразків № 1 і № 3, а для зразка № 2 – приблизно на 45% через 5 с. Ймовірною причиною цієї зміни є те, що крапля води проникає між нанодротоми в борозни, повністю змочуючи структуру.

На Рис. 7 (а) показано модель Венцеля, яка повністю відповідає стану структури кремнієвих нанодротів.

В результаті, коли шорстка поверхня під краплею повністю змочується рідиною, рівняння для видимого кута змочування можна виразити наступним чином:

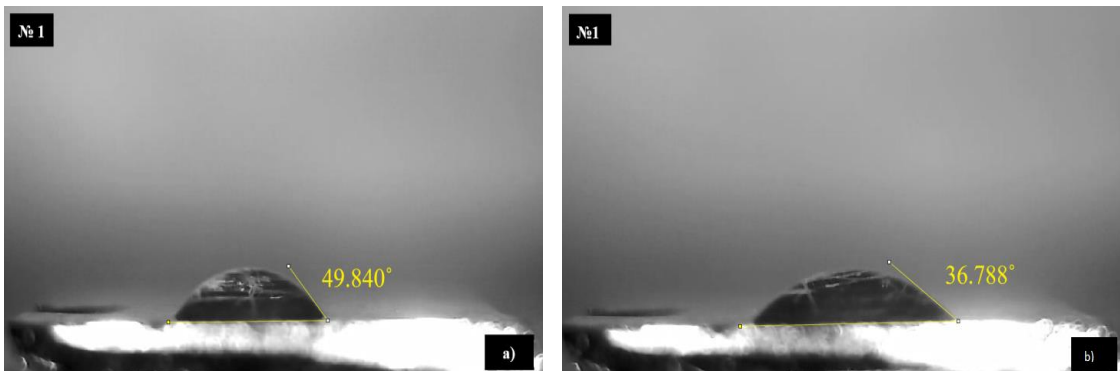


Рис. 4. Зображення зразка № 1 під мікроскопом з кутом змочування води ( $\theta$ ), який складає: а) одразу після нанесення – 49,840°; б) після нанесення з інтервалом 5 секунд – 36,788°.

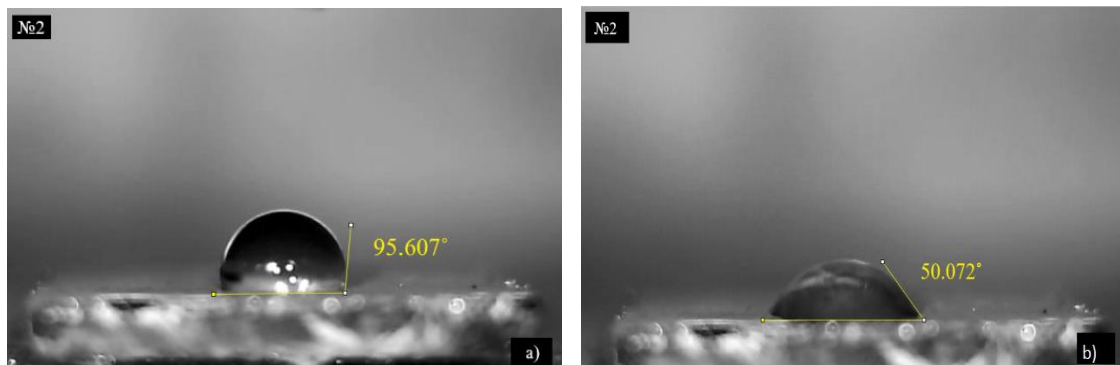


Рис. 5. Зображення зразка № 2 під мікроскопом Supereyes B003 з кутом змочування води ( $\theta$ ), який складає: а) одразу після нанесення – 95,607°; б) після нанесення з інтервалом 5 секунд – 50,072°.

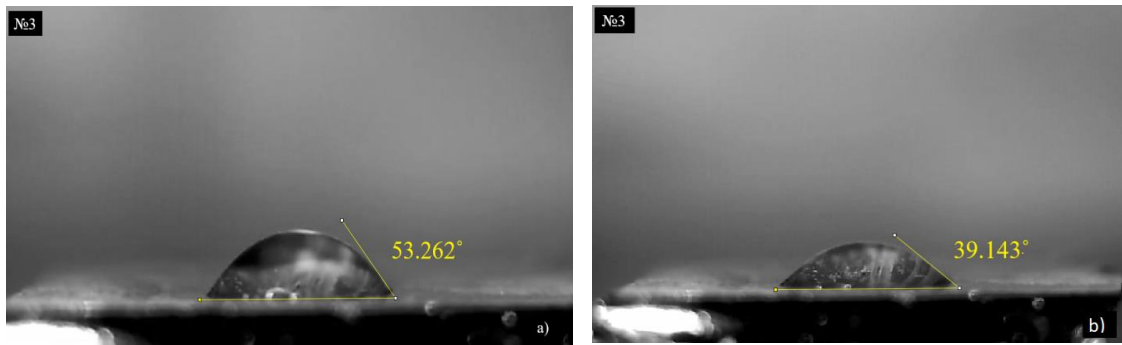


Рис. 6. Зображення зразка № 3 під мікроскопом Supereyes V003 з кутом змочування води ( $\theta$ ), який складає: а) одразу після нанесення – 53,262°; б) після нанесення з інтервалом 5 секунд – 39,143°.

Таблиця 1.

Геометричні параметри та контактні кути кремнієвих нанодротів

№ зразка	Висота	Діаметр	Інтервал	Період	Контактний кут	Контактний кут з інтервалом у 5 с
1	1,6 мкм	265 нм	300 нм	565 нм	49,840°	36,788°
2	8,5 мкм	115 нм	115 нм	230 нм	95,607°	50,072°
3	3 мкм	315 нм	350 нм	665 нм	53,262°	39,143°

$$\cos\theta = r\cos\theta^*, \quad r = 1 + \frac{\pi dh}{(a+d)^2} \quad (1)$$

де  $\theta$  – видимий кут змочування, фактично вимірний на поверхні,  $r$  – коефіцієнт шорсткості, визначений як відношення фактичної площі поверхні до її проекції, а  $\theta^*$  – рівноважний кут змочування на ідеально гладкій поверхні. Коефіцієнт шорсткості виражається через геометрію підтримуючих структур, якими є кремнієві нанодроти, як показано на Рис. 8.

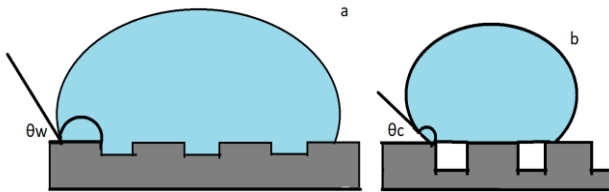


Рис. 7. Схематичне зображення однорідного стану за моделлю Венцеля, де крапля змочує нерівності поверхні (а), та за моделлю Кессі-Бакстера, де крапля «сидить» на межі повітря-тверде тіло (б) [16].

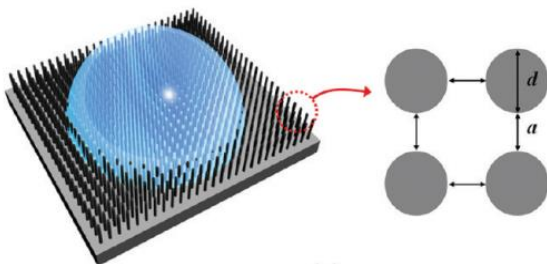


Рис. 8. Схематичне зображення краплі рідини на поверхні кремнієвої підкладки, модифікованої кремнієвими нанодроти [16].

Однак модель Кессі-Бакстера також може бути застосована до шорстких поверхонь, де повітря затримується в борознах шорсткої поверхні під

краплею рідини, що приводить до гетерогенного режиму змочування, як показано на Рис. 7 (б). Модель Кессі-Бакстера зазвичай більше підходить для явно гідрофобних твердих тіл, тоді як модель Венцеля застосовують до слабо гідрофобних поверхонь ( $\theta \sim 90^\circ$ ).

Важливо зазначити як змінюється гідрофобність поверхні нанодротів залежно від їхніх геометричних розмірів і впорядкованості. На Рис. 9 показано залежність виміряного кута змочування від довжини нанодротів. Аналіз даного графіка вказує на те, що поверхня поступово стає більш гідрофобною в міру збільшення довжини нанодротів.

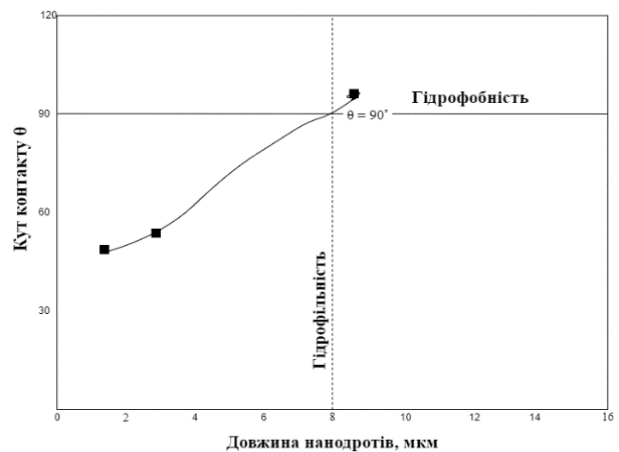


Рис. 9. Графік залежності виміряного кута змочування води на поверхні нанодротів від їхньої середньої довжини. Горизонтальна лінія при  $\theta=90^\circ$  розділяє гідрофільну та гідрофобну області. Перехід від гідрофільності до гідрофобності поверхні відбувається при довжині нанодротів приблизно 8 мкм.

Отже, можна зробити висновок, що гідрофобність виникає приблизно при довжині нанодротів 8 мкм, і відповідно зростає при збільшенні довжини



нанодротин.

Для того щоб кремнієві нанодротини високоєфективно перетворювали сонячну енергію, вони повинні володіти антивідбивними властивостями для мінімізації небажаних втрат відбивання через їх довготривале використання. Зокрема, гідрофобність поверхні нанодротин кремнію, які використовують для розроблення економічно вигідних сонячних елементів, забезпечує їм функцію самоочищення, що приводить до видалення накопичених частинок пилу з поверхні сонячних батарей у реальних середовищах. Було продемонстровано, що за певних умов «оголена» (тобто навмисно не покрита або не оброблена) поверхня кремнієвих нанодротів може проявляти гідрофобність. Ступінь гідрофобності залежить від характеру скупчення нанодротів, які, своєю чергою, як було показано, залежать від довжини нанодротів. Виявлено, що нижче критичної довжини (приблизно 8 мкм), кластеризація або не відбувається, або вона випадкова, при цьому поверхня нанодротів сприяє змочуванню. При збільшенні довжини нанодротів розмір кластерів збільшується, а поверхня набуває гідрофобної здатності, тобто у цьому випадку виконується модель Кессі-Бакстера, коли крапля «сидить» на повітряно-твердій складовій поверхні.

Розрахунок рівноважного кута змочування на ідеально гладкій кремнієвій поверхні на основі отриманих результатів:

Вхідні дані для зразка №1 :

$d=265$  нм – середній діаметр

$h=1,6$  мкм – середня висота

$a=300$  нм – середня відстань між нанодротоми

$\cos\theta = 0,801$  – косинус видимого кута контакту

Згідно формули (2.1) обчислюємо  $\theta^*$  – рівноважний контактний кут на ідеальній гладкій поверхні:

$$r = 1 + \frac{3,14 \times 265 \times 1600}{(300 + 265)^2} = 5,17$$

$$\cos \theta^* = \frac{\cos \theta}{r} = \frac{0,801}{5,17} = 0,155$$

$$\theta^* = 81,083^\circ$$

Вхідні дані для зразка №2 :

$d=115$  нм – середній діаметр

$h=8,5$  мкм – середня висота

$a=115$  нм – середня відстань між нанодротоми

$\cos\theta = 0,642$  – косинус видимого кута контакту

$$r = 1 + \frac{3,14 \times 115 \times 8500}{(115 + 115)^2} = 59,02$$

$$\cos \theta^* = \frac{\cos \theta}{r} = \frac{0,642}{59,02} = 0,0109$$

$$\theta^* = 89,276^\circ$$

Вхідні дані для зразка №3 :

$d=315$  нм – середній діаметр

$h=3$  мкм – середня висота

$a=350$  нм – середня відстань між нанодротоми

$\cos\theta = 0,776$  – косинус видимого кута контакту

$$r = 1 + \frac{3,14 \times 315 \times 3000}{(350 + 315)^2} = 7,71$$

$$\cos \theta^* = \frac{\cos \theta}{r} = \frac{0,776}{7,71} = 0,1007$$

$$\theta^* = 84,221^\circ$$

Розраховані значення рівноважного кута змочування на ідеально гладкій поверхні, визначені за допомогою рівняння (1) для кожного зразка, представлено в Таблиці 2.

Таблиця 2

Розраховані значення рівноважного кута змочування на ідеально гладкій поверхні залежно від геометричних розмірів нанодротів.

зразок	висота, h	Видимий кут контакту, $\theta$	Рівноважний контактний кут, $\theta^*$
1	1,6 мкм	36,788°	81,083°
2	8,5 мкм	50,072°	89,276°
3	3 мкм	39,143°	84,221°

Рис. 10 показує взаємозв'язок між видимими кутами змочування та рівноважними кутами як функція довжини кремнієвих нанодротів. Як видно, розраховані рівноважні кути змочування приблизно на 45° менші за виміряні видимі кути змочування. Однак жоден з розрахованих рівноважних кутів не досягає умови для гідрофобності.

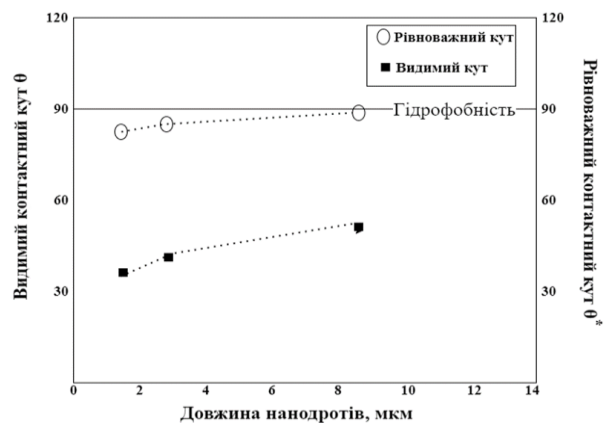


Рис. 10. Залежність рівноважного кута змочування на ідеально гладкій поверхні та видимого кута змочування, фактично виміряного на поверхні, від довжини SiNWs.

Отримані результати свідчать про те, що довжина нанодротин кремнію є недостатньою для утворення гідрофобної структури. Висоту нанодротів можна збільшити змінюючи технологічні умови виготовлення структури кремнієвих нанодротів, а саме – час осадження частинок срібла та час травлення.

## Висновки

Для виготовлення кремнієвих нанодротів доцільно використовувати метод метал-каталітичного травлення, який не передбачає використання дороговартісного складного обладнання і дозволяє отримати різні наноструктури кремнію без пошкоджень поверхні. Використання програмного забезпечення ImageJ дозволило коректно виміряти геометричні розміри та період розташування нанодротин шляхом аналізування мікрофотографій, отриманих за допомогою растрового електронного мікроскопа.

Результати досліджень антивідбивних властивостей, зокрема, гідрофобності поверхні, кремнієвих нанодротів, виготовлених методом метал-каталітичного травлення показали, що гідрофобність поверхні залежить від характеру скупчення чи кластеризації нанодротів. Своєю чергою, кластеризація нанодротів залежить від їх довжини. Найбільший кут контакту рідкої краплі з поверхнею нанодротів отримано для зразків з нанодротами завдовжки 8,5 мкм, який становив  $\sim 95^\circ$ . При цьому виявлено, що нижче критичної довжини (приблизно 8 мкм), кластеризації нанодротів практично немає або вона випадкова, при цьому поверхня нанодротів сприяє змочуванню. При збільшенні довжини нанодротів розмір кластерів збільшується, а поверхня

набуває гідрофобної здатності, тобто у цьому випадку виконується модель Кессі–Бакстера, тобто коли крапля «сидить» на повітряно-твердій складовій поверхні. З іншого боку, показано, що після певного проміжку часу після нанесення краплі на поверхню нанодротів (у нашому випадку 5 с), спостерігається зменшення контактного кута. Це може свідчити про те, що крапля проникає поміж нанодротин в канавки, і повністю змочує поверхню, у такий спосіб реалізується модель Венцеля.

Результати розрахунків рівноважного контактного кута на ідеально гладкій поверхні показали, що його максимальне значення становить  $89^\circ$ . Виходячи з отриманих результатів можна зазначити, що антивідбивні властивості поверхні твердого тіла можна покращити, змінивши морфологію поверхні. Враховуючи простоту та доступність методу метал-каталітичного травлення, який дозволяє здійснювати контроль довжини нанодротин Si та, як було показано, ступінь змочуваності поверхні, результати даних досліджень можуть бути корисними для розроблення різних пристроїв на основі кремнію.

**Скрипник І.І.** – аспірант;  
**Нічкало С.І.** – к.т.н., доцент;  
**Штангрет Н.О.** – к.т.н., старший викладач

- [1] G. Farid, R. Amade-Rovira, Y. Ma, S. Chaitoglou, R. Ospina, E. Bertran-Serra, *Revolutionizing energy storage: Silicon nanowires (SiNWs) crafted through metal-assisted chemical etching*, Arabian Journal of Chemistry, 17, 105631 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105631>.
- [2] Y. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, M. Lakyda, *Application of silicon nanowires in sensors of temperature, light and humidity*, Materials Science in Semiconductor Processing, 184, 108773 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108773>.
- [3] A.-H. Chiou, H.-Y. Liao, J.-L. Wei, *Effects of TiO<sub>2</sub> thin films on silicon nanowire arrays in heterojunction solar cells*, Surface and Coatings Technology, 476, 130248 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130248>.
- [4] H.-J. Li, C. Chen, X. Zhang, C. Huang, Z. Chen, T. Wang, D. Wang, L. Xu, J. Fan, *Dual-functional silicon nanowire arrays-based photocatalytic fuel cell for solar-to-electricity conversion and self-powered glucose detection*, Journal of Power Sources, 603, 234432 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234432>.
- [5] P. Nath, N. Bano, D. Sarkar, *Impact of electroplating salt (AgNO<sub>3</sub>) concentration on the morphological, optical, electrical and thermoelectric properties of silver-assisted electrochemically etched silicon nanowires (SINWs)*, Current Applied Physics, 55, 53 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2023.09.002>.
- [6] S.P. Muduli, P. Kale, *Enhancing Si-nanowire solar cell performance through fabrication and annealing optimization*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 35, 1909 (2024); <https://doi.org/10.1007/s10854-024-13663-5>.
- [7] O. Pylypova, O. Havryliuk, S. Antonin, A. Evtukh, V. Skryshevsky, I. Ivanov, S. Shmahlii, *Influence of nanostructure geometry on light trapping in solar cells*, Applied Nanoscience, 12, 769 (2022); <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01699-6>.
- [8] S.F. Sajadian, M.R. Salehi, S.L. Mortazavifar, M. Shahraki, E. Abiri, *Light absorption enhancement of silicon solar cell based on horizontal nanowire arrays*, Optical Engineering, 62(3), 035109 (2023); <https://doi.org/10.1117/1.OE.62.3.035109>.
- [9] S. Raman, R.A. Sankar, M. Sindhuja, *Advances in silicon nanowire applications in energy generation, storage, sensing, and electronics: A review*, Nanotechnology, 34, 182001 (2023); <https://doi.org/10.1088/1361-6528/acb320>.
- [10] S. Nichkalo, A. Druzhinin, A. Evtukh, O. Bratus', O. Steblova, *Silicon nanostructures produced by modified macetch method for antireflective si surface*, Nanoscale Research Letters, 12, 106 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1886-2>.
- [11] H. Hamidinezhad, A. Hayati, *VLS synthesis of silicon nanowires array for photovoltaic devices*, Silicon, 14, 10257 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01739-y>.

- [12] S. Naama, T. Hadjersi, A. Larabi, G. Nezzal, *Effect of silicon wafer resistivity on morphology and wettability of silicon nanowires arrays*, Silicon, 13(3), 893 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00511-4>.
- [13] R.-C. Wang, C.-Y. Chao, W.-S. Su, *Electrochemically controlled fabrication of lightly doped porous Si nanowire arrays with excellent antireflective and self-cleaning properties*, Acta Materialia, 60(5), 2097 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.012>.
- [14] A. Gao., Y. Wang, T. Li, *Silicon nanowire microfluidic biosensor for multiplexed biomolecule detection*, Sensors and Materials, 30, 2693 (2018); <https://doi.org/10.18494/SAM.2018.2007>.
- [15] S. Nichkalo, A. Druzhinin, O. Ostapiv, M. Chekaylo, *Role of Ag-catalyst morphology and molarity of AgNO<sub>3</sub> on the size control of Si nanowires produced by metal-assisted chemical etching*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 674(1), 69 (2018); <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578513>.
- [16] B.S. Kim, S. Shin, S.J. Shin, K.M. Kim, H.H. Cho, *Control of superhydrophilicity/superhydrophobicity using silicon nanowires via electroless etching method and fluorine carbon coatings*, Langmuir, 27, 10148 (2011); <https://doi.org/10.1021/la200940j>.

I.I. Skrypnyk<sup>1</sup>, S.I. Nichkalo<sup>1</sup>, N.O. Shtangret<sup>2</sup>

## The effect of clustering of Si nanowires produced by the metal-assisted chemical etching method on their anti-reflecting properties

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, [ihor.i.skrypnyk@lpnu.ua](mailto:ihor.i.skrypnyk@lpnu.ua),  
<sup>2</sup>Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine, [shtangretnazar1993@gmail.com](mailto:shtangretnazar1993@gmail.com)

Silicon nanowires are valuable for their compatibility with silicon technology and unique properties. Using metal-assisted chemical etching, we produced silicon nanowires and studied the effects of clustering, roughness, and length on wetting. Hydrophobicity depends on silicon nanowires clustering, which is influenced by length. The highest contact angle (~95°) was for 8.5- $\mu\text{m}$  long nanowires. Below 8  $\mu\text{m}$ , minimal clustering promotes wetting, while longer nanowires form larger clusters and hydrophobic surfaces. The Cassie–Baxter model applies initially, transitioning to the Wenzel model over time. Adjusting surface morphology can improve anti-reflective properties. Metal-assisted chemical etching offers control over the silicon nanowires' length and wettability, benefiting silicon-based device development.

**Keywords:** silicon nanowires, wetting properties, super hydrophobic surfaces, metal-assisted chemical etching.