УДК 621.35/546.59

М. В. Шепіда, Г. І. Зозуля, О. І. Кунтий
Національний університет "Львівська політехніка,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ОСАДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ОСАДУ СРІБЛА НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ МЕТОДОМ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЗАМІЩЕННЯ

© Шепіда М. В., Зозуля Г. І., Кунтий О. І., 2018

Наведено результати досліджень процесу осадження наноструктурованого срібла на поверхню кремнію методом гальванічного заміщення. Встановлено умови перебігу процесу, за якого у водних розчинах ціанідних комплексів та в середовищі органічних апротонних розчинників формуються мікро- та нанорозмірні осади срібла. Показано, що для модифікації кремнію лише наночастинками срібла (60…80 нм) з невеликим діапазоном розкиду їх за розмірами, визначальним є гальванічне заміщення у розчинах стійких комплексних сполук Арґентуму в DMF.

Ключові слова: гальванічне заміщення, наночастинки, срібло, поверхня кремнію, органічні розчинники.

M. V. Shepida, G. I. Zozulya, O. I. Kuntyi

DEPOSITION OF NANOSTRUCTURED SILVER SEDIMENT ON SILICON SURFACE BY GALVANIC REPLACEMENT

© Shepida M. V., Zozulya G. I., Kuntyi O. I., 2018

The results of studies of the process of depositing of nanostructured silver on the silicon surface by the galvanic replacement method are presented in the article. The conditions of the process, in which micro and nanosized silver deposits are formed in aqueous solutions of cyanide complexes and in the environment of organic aprotic solvents, were established. It is shown that for the modification of silicon only silver nanoparticles (60 ... 80 nm) with a small range of their distribution in size are the galvanic replacement in solutions of stable complex compounds of Argentum in DMF.

Key words: galvanic replacement, nanoparticles, silver, silicon surface, aprotic solvents.

Постановка проблеми. Нанесення наночастинок металів, зокрема срібла, на поверхню кремнію використовують для формування антивідбивної поверхні фотоелектричних перетворювачів. Одним із перспективних методів такої модифікації є метод гальванічного заміщення, який характеризується широкими можливостями керованого впливу на морфологію осаджуваного наноструктурованого металу.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Методи нанесення наноструктурованих осадів срібла на поверхню кремнію набули особливої актуальності завдяки подальшому застосуванню їх для виготовлення антивідбивних поверхонь фотоелектричних перетворювачів [1]. Фіксовані наночастинки цього металу одержують фізичними, хімічними, біохімічними та електрохімічними

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

методами, які визначають їх геометрію та розподіл на поверхні [2–9]. Сьогодні найпоширенішими фізичними методами є термічне випаровування [4], розпилення електронного пучка [5] та оброблення лазером [6]. Однак переважна більшість фізичних методів є енергозатратними та потребують використання дорогого обладнання. Тому з технологічного та економічного поглядів інтерес являє метод гальванічного заміщення [7–9].

Осадження срібла гальванічним заміщенням найбільше вивчене у водних розчинах $AgNO_3$ у присутності HF (таблиця). Проте гідроліз утворених сполук Силіцію, зміна pH, електровідновлення водню не завжди забезпечують кероване формування наночастинок металу. Тому як альтернативу, в останні роки досліджують процеси гальванічного заміщення у середовищі органічних розчинників, яке запобігає перебігу побічних хімічних та електрохімічних процесів [12–14]. Середовище органічних апротонних розчинників сприяє формуванню сфероподібних частинок металу та 2D-заповненню ними поверхні кремнію під час гальванічного заміщення. Запропоновано вивчення закономірностей процесу гальванічного заміщення для одержання наноструктурованих осадів срібла на кремнієву підкладку з водних розчинів ціанідних комплексів та в середовищі DMF.

Таблиця 1

Умови формування наноструктурованого осаду срібла на поверхні кремнію

Розмір частинок, нм	Форма	Склад розчину	t, °C	Тривалість процесу	Тип кремнієвої підкладки	Літ.
20 – 300	Їжако-подібна	0.1–0.5 mM $AgNO_3$ + PVP(6mM)	23	1, 3 та 5 хв	Si wafer	[8]
500	Сферична	6.0 mM $AgNO_3$	85	10 хв	n-Si p-Si	[10]
10-100	Сферична	6.0 mM $AgNO_3$	23	3 дні	n-Si p-Si	[10]
9 – 60	Сферична	1.0 mM $AgNO_3$	5	5 с	n-Si (100)	[11]

Мета роботи – дослідити процеси осадження срібла на поверхню кремнію у водних розчинах та в середовищі органічного апротонного розчинника DMF методом гальванічного заміщення, встановлення умов формування наноструктурованих осадів срібла.

Експериментальна частина. *Матеріали.* Для досліджень використано пластини кремнію р-типу Si (100) компанії Crystecо. Питомий опір пластин – від 7 до 12 Ом·см; розміри зразків кремнію 0Ц 1х1 см. Аргентуму (I) нітрат (Alfa Aesar, 99,9 %, M_w=170 г/моль). Водний та диметилформамідний розчини $(NH_4)[Ag(CN)_2]$ готували пропусканням 0,1 М $AgNO_3$ у відповідному середовищі газоподібного NH_4CN (стехіометрична суміш NH_3 + HCN) за реакцією (1). NH_4CN синтезували термічним розкладом амонію гексаціаноферату (II) в атмосфері азоту за реакцією (2):

$$AgNO_3 + 2\ NH_4CN \rightarrow NH_4[Ag(CN)_2] + NH_4NO_3; \quad (1)$$

$$(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \xrightarrow{200-350,°C} 4\ NH_4CN + Fe(CN)_2. \quad (2)$$

Розчинники: ацетон, ізопропанол, диметилформамід (N, N-Dimethylformamide, DMF, 99 %, AlfaAesar), етанол (AlfaAesar) кваліфікації “хч”.

Методи. Осадження срібла на кремнієву поверхню здійснювали гальванічним заміщенням з розчинів сполук Аргентуму за наявності HF (3 % мас.): 0,1…0,01 М $AgNO_3$ в DMF; 0,1 М $(NH_4)[Ag(CN)_2]$ в DMF та з водного розчину 0,1 М $(NH_4)[Ag(CN)_2]$. Кремнієву поверхню попередньо промивали етанолом, ацетоном, після чого травили в 1 %-му розчині флюоридної кислоти. Осадження срібла на кремнієві зразки проводили у гідростатичному режимі за температури 20...40 °С, упродовж 1–5 хв. Після завершення процесу зразки з осадженим сріблом промивали ізопропанолом та висушували на повітрі.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Морфологію одержаних осадів срібла на кремнієвій поверхні досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Зображення модифікованої поверхні отримували, реєструючи вторинні електрони скануванням електронним пучком з енергією 20 keV. Зображення виводились за допомогою цифрової програми SEO-SCAN. Хімічний склад одержаних осадів срібла досліджували за допомогою енергодисперсійного аналізу (EDX).

Результати та їх обговорення. Відповідно до даних енергодисперсійного аналізу, на поверхні кремнію у водному та диметилформамідному розчинах $(NH_4)[Ag(CN)_2]$ (рис. 1) та $AgNO_3$ в DMF у присутності флюорид-іонів утворюються нанорозмірні осади срібла. Це зумовлено спонтанним процесом гальванічного заміщення у системі $Si\,|\,[SiF_6]^{2-}\,||\,Ag^+\,|\,Ag$, який відбувається за електрохімічним механізмом внаслідок різниці стандартних електродних потенціалів срібла (E^0 = 0,80 *V*) та силіцію (E^0 = -1,20 *V*). Тому, відповідно до мікроанодної (3) та мікрокатодних (4, 5) напівреакцій, досліджувана система відзначається великою електрорушійною силою процесу DE^0 ($E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{[SiF6]^{2-}/Si}$ = *2 V*) та високими густинами струму на мікрокатодах. Це сприяє великій швидкості сумарних реакцій (6, 7) з утворенням наноструктурних осадів срібла на поверхні кремнію:

Microanode:	$Si + 6\,F^- \rightarrow SiF_6^{2-} + 4\,e,$	E^0 = -1,20 V;	(3)
Microcathode:	$Ag^+ + e \rightarrow Ag,$	E^0=0, 80 V;	(4)
	$[Ag(CN)_2]^- + e \rightarrow Ag + 2CN^-,$	E^0 = -0,31 V;	(5)
	$\Sigma: Si + 6F^- + 4Ag^+ \rightarrow [SiF_6]^{2-} + 4Ag;$		(6)
	$\Sigma: Si + 6F^- + 4[Ag(CN)_2]^- \rightarrow [SiF_6]^{2-} + 4Ag + 8CN^-.$		(7)

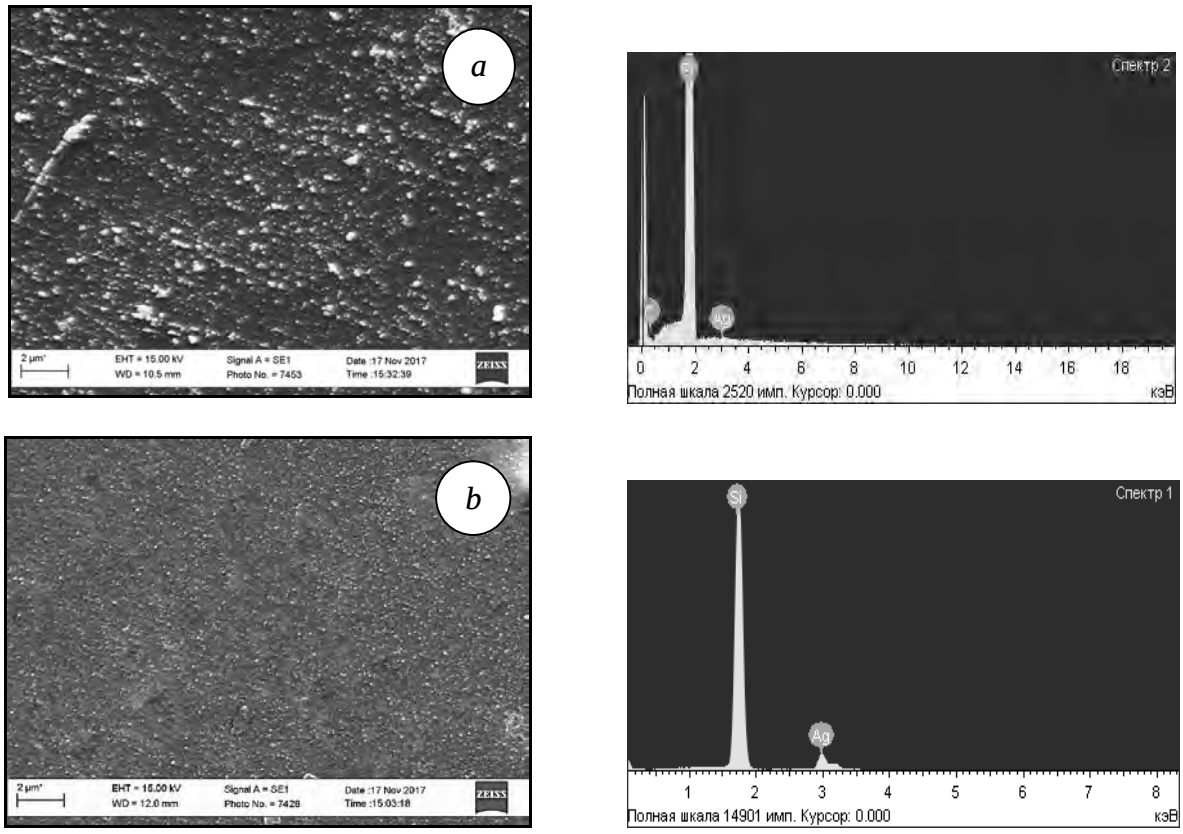

Рис. 1. SEM-зображення поверхні кремнію з частинками срібла, осадженими гальванічним заміщенням з 0,1 М водних (a) і диметилформамідних (b) розчинів $(NH_4)[Ag(CN)_2]$ та EDX осаду

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Порівнюючи SEM-зображення срібла, сформованого на поверхні кремнію з водних та диметилформамідних розчинів, комплексної солі $(NH_4)[Ag(CN)_2]$, які характеризуються значною катодною поляризацією, спостерігаємо таку відмінність. У водних розчинах, де формуються осади з нерівномірним розподілом по поверхні та великим діапазоном їх розмірів – від кількох десятків нанометрів до ~400 нм (рис. 1, *а*). Під час відновлення срібла у середовищі DMF утворюються дискретні наночастинки осаду (~100 нм), але з рівномірним розподілом по поверхні кремнію та з високою щільністю її заповнення. Така відмінність може бути зумовлена високою електродонорністю молекул апротонного розчинника диметилформаміду, які адсорбуються на поверхні частинок нанорозмірного осаду, утворюючи поверхневі комплекси $Ag^{+}\leftarrow$::DMF, які блокують їх та запобігають подальшому росту й агломерації [12]. Окрім того, такий перебіг процесу сприяє утворенню нових зародків срібла та поступовому і рівномірному заповненню поверхні кремнію. Отже, для забезпечення формування нанорозмірного осаду срібла, рівномірно розподіленого на поверхні кремнію, та запобігання проходженню побічних процесів гальванічне заміщення доцільно проводити в середовищі органічних апротонних розчинників.

Показано, що за гальванічного заміщення срібла на кремнії з розчинів $AgNO_3$ у DMF характерне утворення дискретних частинок сферичної форми з великим діапазоном розмірів (80…200 нм) (рис. 2, *а*). За відновлення срібла з розчинів ціанокомплексу спостерігається формування наночастинок срібла, значно менших за розмірами (60…80 нм) та рівномірним розподілом їх на поверхні кремнієвої підкладки (рис. 2, *б*).

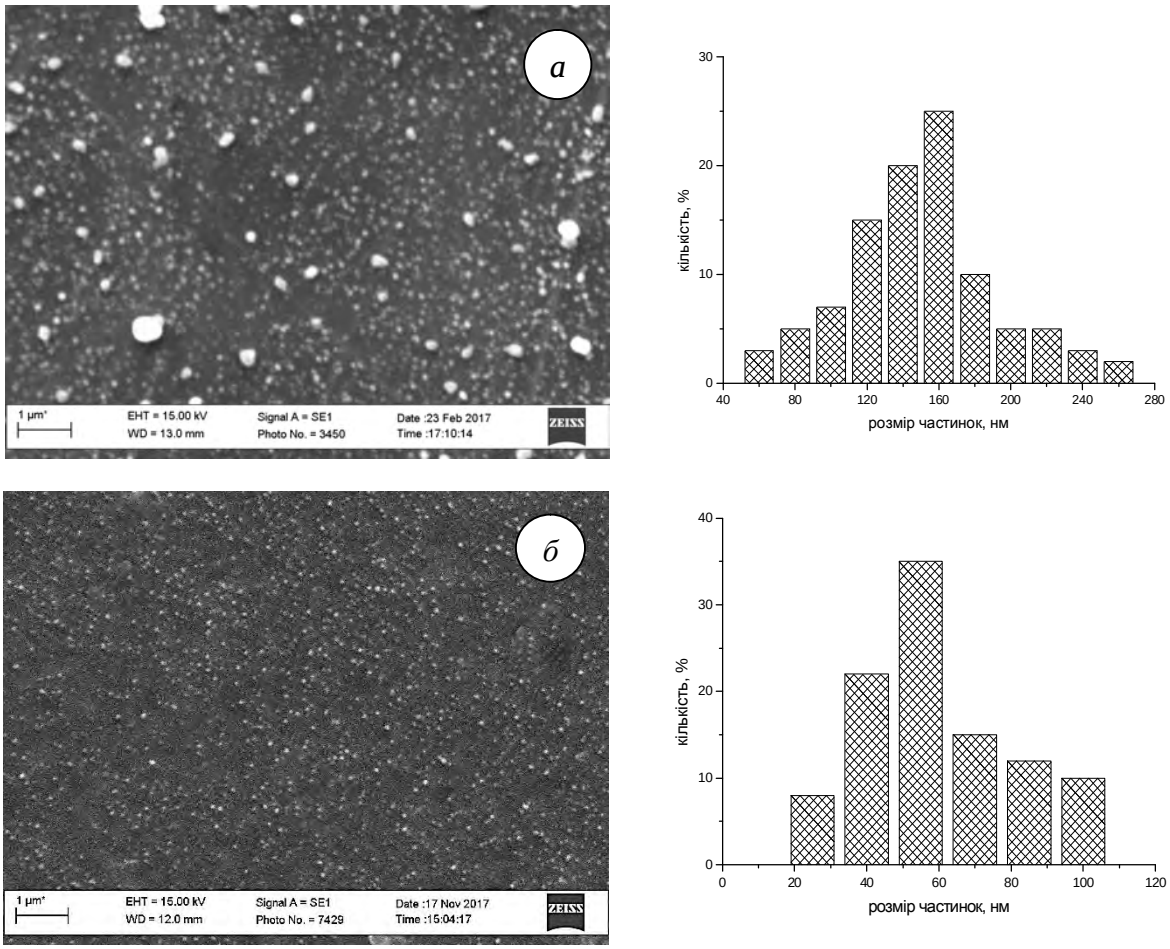

Рис. 2. SEM-зображення поверхні кремнію з осадженим сріблом гальванічним заміщенням у розчинах 0,1М $AgNO_3$ (а) та 0,1М $(NH_4)[Ag(CN)_2]$ (b) у DMF і гістограми розподілу частинок осаду за розмірами

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Це зумовлено високою стійкістю іонів $[Ag(CN)_2]^-$ ($K_н = 8 \cdot 10^{-22}$) і значною катодною поляризацією відновлення срібла на мікрокатодах. У розчинах сольватованих іонів $[Ag(DMF)_n]^+$ катодна поляризація мала, тому навіть поверхневі комплекси на зародках срібла не запобігають 3D-росту осаду. Окрім того, у таких розчинах $DE^0 = 2$ V, тоді як у розчинах ціанокомплексу – (-0,31) – (-1,2) = 0,89 V. Очевидно варто очікувати значно більших значень густин струмів на мікрокатодах у розчинах сольватованих іонів. Тому для модифікації кремнію лише наночастинками срібла з невеликим діапазоном розкиду їх за розмірами визначальним є гальванічне заміщення у розчинах стійких комплексних сполук Арґентуму.

За підвищення температури гальванічного заміщення у розчині $AgNO_3$ в DMF від 20 до 40 °C розміри частинок срібла та геометрія осаду істотно не змінюються (рис. 3, *а, б*). Спостерігається тенденція до агломерації частинок срібла та збільшення щільності заповнення поверхні кремнію осадом, що зумовлено послабленням адсорбції молекул апротонного органічного розчинника DMF з осадом срібла. Окрім того, з підвищенням температури зменшується катодна поляризація.

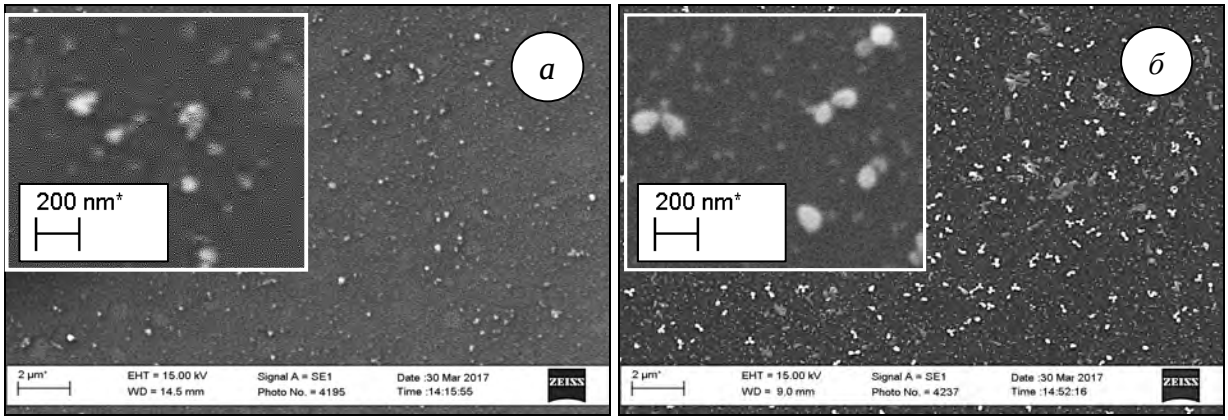

Рис. 3. SEM - зображення срібла, осадженого гальванічним заміщенням з розчину 0,01M $AgNO_3$ в DMF на поверхні кремнію протягом 1 хв за температури 20 (а), 40 (б) ° C

Висновки: 1. На поверхні кремнію у розчинах DMF у присутності флюорид-іонів гальванічним заміщенням формуються наноструктуровані осади срібла.

2. Гальванічним заміщенням срібла на кремнії у середовищі органічного апротонного розчинника DMF формуються дискретні наночастинки осаду з рівномірним розподілом по поверхні підкладки.

3. Модифікацію кремнію тільки наночастинками срібла з невеликим діапазоном розкиду їх за розмірами доцільно проводити гальванічним заміщенням у розчинах стійких комплексних сполук Арґентуму.

1. Бережанський Є. І. Нанотекстурування кремнію методом каталітичного хімічного травлення / Є. І. Бережанський, С. І. Нічкало, В. Ю. Єрохов, А. О. Дружинін // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 1. – С. 140–144. 2. Fang H. Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays / H. Fang, Y. Wu, J. Zhao, J. Zhu // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – P. 3768–3775. 3. Kim T. Composite Porous Silicon-Silver Nanoparticles as Theranostic Antibacterial Agents / T. Kim, G. B. Braun, Z. She, et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – P. 30449–30457. 4. Huang. Z. P. Ordered arrays of vertically aligned [110] silicon nanowires by suppressing the crystallographically preferred <100> etching directions / Z. P. Huang, T. Shimizu, S. Senz, et al. // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9. – P. 2519–2525. 5. Huang Z.P. Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching / Z. P. Huang, X. X. Zhang, M. Reiche, et al. // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8. – P. 3046–3051. 6. Zhang C. Graphene-Ag hybrids on laser-textured Si surface for SERS Detection / C. Zhang, K. Lin, Y. Huang and J. Zhang // Sensors. – 2017. – Vol. 17. –

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

P. 1462–1470. 7. L. Polavarapu Growth and galvanic replacement of silver nanocubes in organic media / L. Polavarapu and L.M. Liz-Marz´an // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5. N.10. – P. 4355–4361. 8. Chen L. Silver nanocrystals of various morphologies deposited on silicon wafer and their applications in ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering / L. Chen, Q. Jing, J. Chen, et al. // Materials characterization. – 2013. – Vol. 85. – P. 48–56. 9. Wei Q. Pd-on-Si catalysts prepared via galvanic displacement for the selective hydrogenation of para-hloronitrobenzene / Q. Wei, Y. S. Shi, K. Q. Sun, and B. Q. Xu // Chemical Communications. – 2016. – Vol. 52. – P. 3026–3029. 10. Djokić S. S. Galvanic deposition of silver on silicon surfaces from fluoride free aqueous solutions / S. S. Djokić and K. Cadien // ECS Transactions. – 2015. – Vol. 4. – P. 11–13. 11. Yae S. Catalytic activity of noble metals for metal-assisted chemical etching of silicon / S. Yae, Y. Morii, N. Fukumuro, H. Matsuda // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Vol. 7. – P. 352–356. 12. Кунтий О. І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів: моногр. – Львів: Вид-во НУ "Львівська політехніка", 2008. – 208 с. 13. Kuntyi O. I. Silvering of magnesium by contact deposition in aqueous solutions and DMF medium / O. I. Kuntyi // Materials Science. – 2006. – Vol. 42. – P. 681–684. 14. Dobrovets'ka O. Ya. Galvanic deposition of gold and palladium on magnesium by the method of substitution / O. Ya. Dobrovets'ka, O. I. Kuntyi, G. I. Zozulya, et al. // Materials Science. – 2015. – Vol. 51. – P.418–423.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua