

М. В. Шепіда

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин,
maryana_shepida@ukr.net

ВПЛИВ УМОВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЗАМІЩЕННЯ У РОЗЧИНАХ ДМСО НА РОЗМІРИ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА, ФІКСОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.047>

Наведено результати досліджень залежності розмірів наночастинок золота, осаджених на поверхні кремнію, від умов гальванічного заміщення (складу розчину, температури та тривалості процесу) у середовищі ДМСО. Показано, що за концентрації 2–8 мМ Н [AuCl₄] формуються сферичні наночастинки металу з доброю адгезією до підкладки. Встановлено, що фіксовані наночастинки золота проявляють високу каталітичну активність для метал-каталітичного хімічного травлення кремнію з утворенням його наноструктур.

Ключові слова: золото, ДМСО, кремній, гальванічне заміщення, метал-каталітичне хімічне травлення.

M. V. Shepida

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

INFLUENCE OF GALVANIC REPLACEMENT CONDITIONS IN DMSO SOLUTIONS ON THE SIZES OF GOLD NANOPARTICLES, FIXED ON THE SURFACE OF SILICON

The article presents the results of investigations of the dependence of the sizes of gold nanoparticles deposited on the surface of silicon from the conditions of galvanic replacement (composition of solution, temperature and duration of the process) in a DMSO medium. It is shown that, at concentrations of 2–8 mM H [AuCl₄], spherical metal nanoparticles with good adhesion to the substrate are formed. It is established that fixed gold nanoparticles exhibit high catalytic activity for metal-catalytic chemical etching of silicon with the formation of its nanostructures.

Key words: gold, dimethyl sulfoxide, silicon surface, galvanic replacement, metal-catalytic chemical etching.

Вступ

Сьогодні особливо актуальним є пошук перспективних методів одержання наноструктур кремнію заданої морфології, форми, розмірів, що зумовлює їх застосування в мікро-, нано-, оптоелектроніці та сенсоріці.

В останнє десятиліття особливу увагу приділяють методу метал-каталітичного хімічного травлення, який передбачає використання нанесених наночастинок благородних металів (Pt, Au, Ag, Pd) як каталізаторів, які сприяють локальному травленню кремнію. Перевагою

методу є те, що травлення відбувається за кімнатних температур та без використання складного обладнання та високого вакууму.

Аналіз джерел інформації

Каталітичне хімічне травлення (MacEtch) – один з анізотропних методів отримання кремнієвих наноструктур різної морфології, зокрема, поруватого кремнію [1–4], нанониток та комплексних наноструктур [5–10]. На їх основі створюють сучасні прилади наноелектроніки [11], оптоелектроніки [12–15], пристрої пере-

творення і накопичення енергії [16–19]. Такий метод передбачає осадження на поверхні кремнію дискретних наночастинок та порушувати наноплівки металів, які є каталізаторами локального травлення підкладки в розчині на основі флюоридної кислоти (HF) та пероксиду водню (H_2O_2) [6]. MacEtch проходить за електрохімічним механізмом, де фіксовані металеві наночастинки є катодними ділянками, а кремнієва поверхня, що безпосередньо контактує з ними, – анодними, причому на катодних ділянках проходить електровідновлення водню, на анодних – локальне розчинення кремнію з утворенням пор. Швидкість таких процесів тим більша, чим більша різниця потенціалів між катодними та анодними ділянками. Вона залежить, насамперед від значення стандартного електродного потенціалу металу ($E_{M^{n+}/M}^0$) і відповідно від $\Delta E = E_{M^{n+}/M}^0 - E_{\text{Si}^{4+}/\text{Si}}^0$. Тому для MacEtch використовують метали, які характеризуються високими значеннями цієї величини, а саме благородні – Au, Pt, Ag, Pd [8, 14, 19–21]. Останні також відзначаються високою хімічною та електрохімічною стійкістю у травильних розчинах на нанорозмірному рівні. Перспективність фіксованих наночастинок золота як каталізатора у методі MacEtch зумовлена його найвищим значенням стандартного електродного потенціалу ($E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = 1,49 \text{ V}$) й відповідно високою каталітичною активністю. Це сприяє напрямленому локальному швидкому вертикальному протравлюванню поверхні кремнію та дає змогу отримувати нанодропи кремнію з надвеликим відношенням довжини до діаметра [5, 10].

Наведені переваги золота як каталізатора у методі MacEtch спричинили пошук альтернативних методів одержання наночастинок золота, фіксованих на підкладку, серед яких ефективним є гальванічне заміщення [22–26]. Здебільшого його здійснюють у водних розчинах, де окрім основного процесу відновлення металу відбуваються побічні процеси, зокрема виділення водню на катодних ділянках і розтравлювання підкладки [25]. Це ускладнює керування формування наночастинок металу, що є необхідною умовою модифікації поверхні.

Гальванічне заміщення у середовищі органічних апротонних розчинників [22, 24] нівелює зазначені недоліки водних розчинів. Окрім того, органічні розчинники часто за рахунок електродонорних властивостей виконують роль ПАР, впливаючи на геометрію наночастинок та їх розподіл за розмірами.

Мета роботи – дослідження залежності розмірів наночастинок золота, осаджених на поверхні кремнію, від умов гальванічного заміщення (складу розчину, температури та тривалості процесу) у середовищі ДМСО для формування наноструктур методом MacEtch.

Матеріали і методи досліджень

Осадження золота на кремнієву поверхню здійснювали гальванічним заміщенням з розчинів 2–8 mM HAuCl_4 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,99 %, Alfa Aesar) за наявності HF (1 % mass) у ДМСО (99 %, Alfa Aesar).

Для досліджень використано пластини кремнію n-типу Si (100) компанії Crysteco питомого опору від 4,5 Ом·см, розміром 1×1 см. Кремнієву поверхню попередньо промивали ацетоном, етанолом в ультразвуковій ванні, після чого травили у 5 % розчині флюоридної кислоти в DMSO впродовж 10 хв. Протравлені зразки кремнію занурювали у розчин HAuCl_4 та витримували у гідростатичному режимі за температури 40–60 °C упродовж 30–240 с. Після нанесення на кремній наночастинок золота зразки промивали послідовно етанолом, ацетоном і висушували за температури 60 °C.

Травлення модифікованої поверхні кремнію здійснювали у травильному розчині HF: H_2O_2 : H_2O за співвідношення компонентів (4:1:4) протягом – 15 хв за температури 23 °C, після чого зразки промивали в деіонізованій воді та сушили у термокамері (80 °C).

Морфологію одержаних осадів на кремнієвій поверхні та поверхню кремнію після MacEtch досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Зображення модифікованої поверхні отримали, реєструючи вторинні електрони шляхом сканування електронним пучком з енергією 20 keV. Хімічний склад одержаних

осадів досліджували за допомогою енергодисперсійного аналізу (EDX).

Результати досліджень та їх обговорення

Процес гальванічного заміщення золота з іона $[\text{AuCl}_4]^-$ на кремнії здійснюють у середовищі диметилсульфоксиду. Середовище органічних апротонних розчинників сприяє формуванню сфероподібних частинок металу під час гальванічного заміщення, а також запобігає проходженню побічних процесів [22].

Висока стійкість комплексних іонів – $[\text{AuCl}_4]^-$ ($K_{\text{н}}=1 \cdot 10^{-19}$) спричиняє значну катодну поляризацію за відновлення золота, спостерігається тенденція до утворення наночастинок до 150 нм з відносно невеликим діапазоном їх розмірів.

Результати енергодисперсійного аналізу показали (рис. 1), що на кремнієвій поверхні осаждено наночастинки золота, вміст яких становить 8,57 % та кремнію 91,43 %.

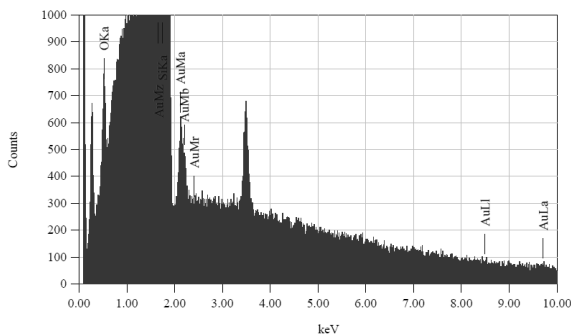


Рис. 1. Енергодисперсійний аналіз одержаних наночастинок золота на поверхні кремнію

Показано, що за гальванічного заміщення золота на кремнії (табл.) з розчину 4 мМ HAuCl_4 у ДМСО характерно утворення дискретних частинок сферичної форми з невеликим діапазоном розмірів.

Умови формування наночастинок золота на поверхні кремнію з розчину 4 мМ HAuCl_4 за температури 50 °С

Розмір частинок, нм	Тривалість процесу, с
50–80	30
80–120	60
100–150	240

Встановлено, що із збільшенням концентрації H^+ $[\text{AuCl}_4]^-$ від 2 мМ до 8 мМ збільшується розмір частинок та густина роз-

поділу їх по поверхні підкладки. За найнижчої концентрації 2 мМ спостерігаємо найменший розмір частинок до 100 нм (рис. 2).

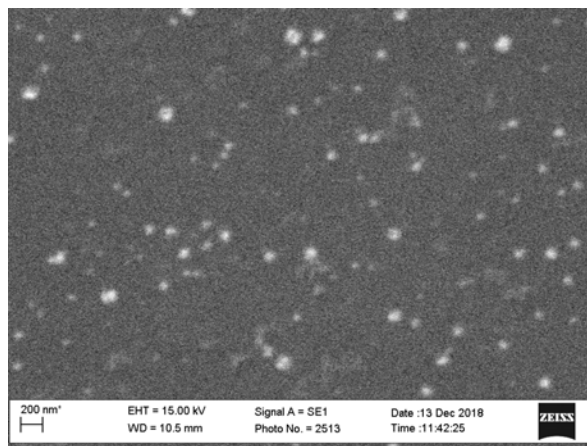


Рис. 2. SEM зображення поверхні кремнію з наночастинками золота, осадженими гальванічним заміщенням із розчинів 2 мМ HAuCl_4 в ДМСО

Отже, концентрація іонів $[\text{AuCl}_4]^-$ є дієвим фактором впливу на морфологію золота, осажденного гальванічним заміщенням на поверхні кремнію.

Під час гальванічного заміщення золота на поверхні кремнію розміри наночастинок металу зростають у часі без збільшення їх кількості (рис. 3).

Наведена закономірність вказує на те, що процес нуклеації відбувається переважно в початковий період гальванічного заміщення, а в подальшому проходить ріст утворених частинок. Відомо [22], що енергія активації процесу нуклеації є значно більшою за енергію активації росту нанокластерів і наночастинок. Тому пріоритетним є останній процес. Отже, тривалість гальванічного заміщення є одним із головних факторів впливу на розміри наночастинок золота на поверхні кремнію та густоти її заповнення.

Температура в електрохімічних процесах є деполяризуючим фактором. З її підвищенням насамперед зростає швидкість електрогенеруючої реакції анодного розчинення кремнію й відповідно збільшення густини струму на катодних ділянках (i_{cathode}), що спричиняє інтенсифікацію катодного відновлення металу. Підвищення температури спричиняє також десорбцію молекул ДМСО з нанокластерів і наночастинок золота. Відповідно зменшується

гальмуюча дія поверхневих комплексів на ріст наночастинок, а також нівелюється “згладжуваний” ефект. Так, розміри наночастинок золота зростають від 40–80 нм за 40 °С до 80–120 і 120–160 нм за 50 і 60 °С відповідно. Водночас зі зростанням температури від 40 до 60 °С спостерігаємо тенденцію до заповнення поверхні підкладки за рахунок збільшення кількості наночастинок металу.

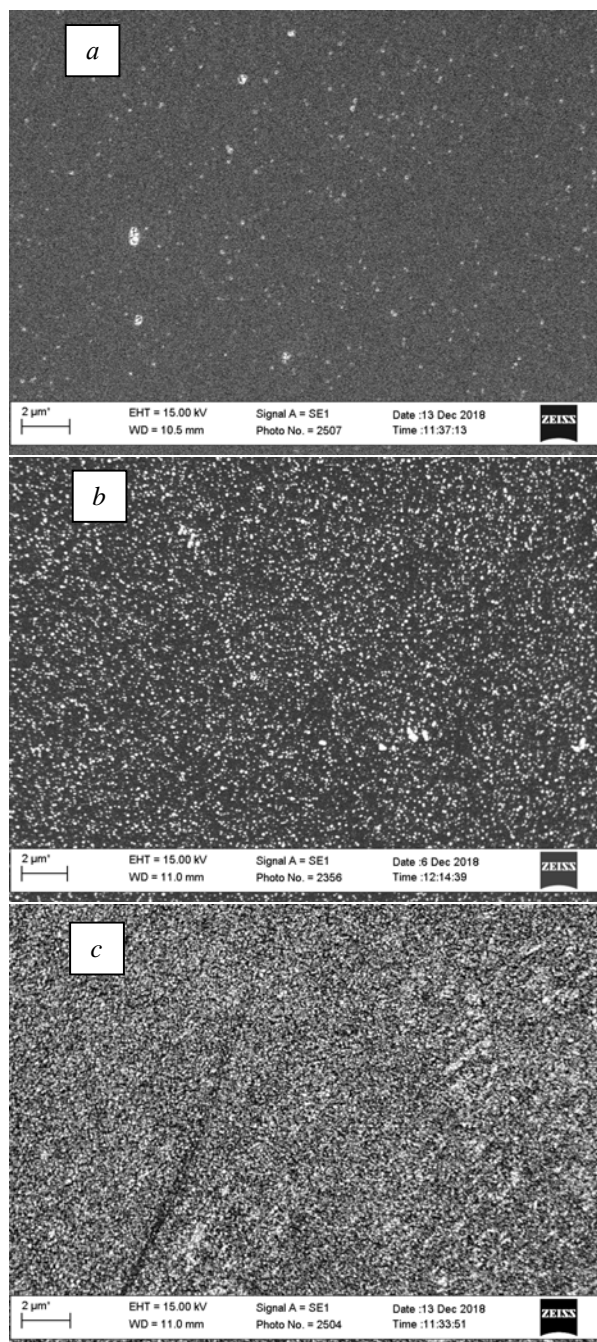


Рис. 3. SEM-зображення поверхні кремнію з наночастинками золота, осадженими із розчинів 4 мМ HAuCl_4 в ДМСО за температури 50 °С протягом 30 (a); 60 (b) с; 240 (c)

В результаті травлення зразків у травнику $\text{HF-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ протягом 15 хв методом MacEtch отримано масиви нанодротів кремнію на поверхні підкладки (рис. 4).

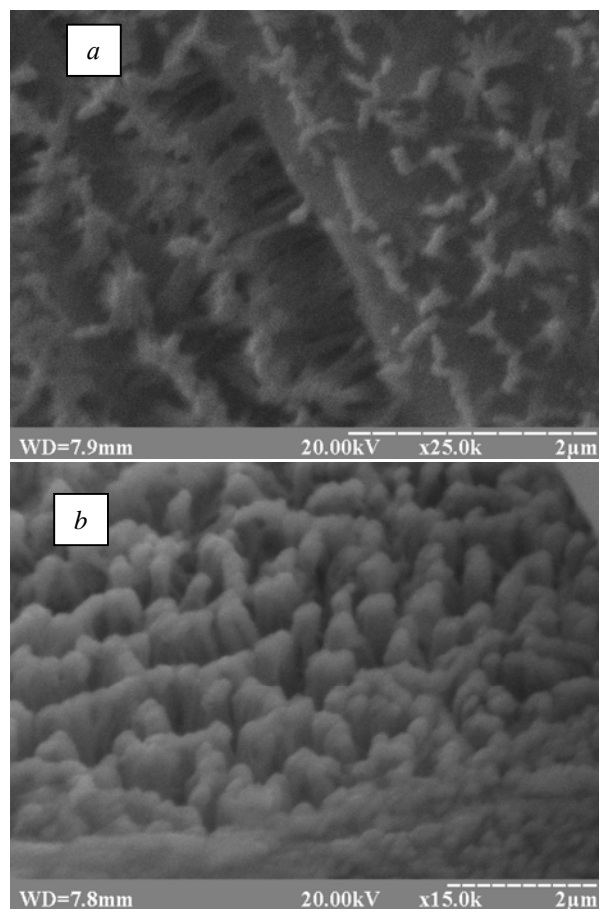


Рис. 4. SEM-зображення нанодротів (a) та нанодротів кремнію (b)

Отже, керований синтез частинок благородних металів заданої морфології, форми, розмірів та розподілу на поверхні підкладки є важливою передумовою створення складніших структур, наприклад, нанодротів, які сьогодні є одним з найперспективніших матеріалів для створення сучасних приладів наноелектроніки. Окрім того, керованість процесом гальванічного заміщення наночастинок золота на поверхні кремнію відкриває можливість для розроблення високоефективних сучасних сенсорних приладів, які працюють на основі ефекту поверхневого плазмонного резонансу, який, як відомо, залежить від розміру і форми наночастинок благородного металу.

Висновки

Методом гальванічного заміщення на поверхні кремнію у розчинах 2–8 мМ HAuCl_4 формуються дискретні наночастинки золота розміром від 50 до 150 нм. Середовище ДМСО сприяє формуванню сфероподібних наночастинок золота, рівномірно розподілених на поверхні. Відтак, основними параметрами впливу на геометрію є концентрація іонів відновлюваного металу, температура та тривалість процесу гальванічного заміщення. Отже, осадженні наночастинки золота є каталізаторами для формування наноструктур кремнію методом метал-каталітичного хімічного травлення.

Література

1. Nichkalo, S., Druzhinin, A., Evtukh, A., & Steblova, O. (2017). Silicon nanostructures produced by modified MacEtch method for antireflective Si surface. *Nanoscale research letters*, 12(1), 106.
2. Han, H., Huang, Z., & Lee, W. (2014). Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nanotoday*, 9(3), 271–304.
3. Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boor, J., & Gösele, U. (2011). Metal - Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review: In memory of Prof. Ulrich Gösele. *Advanced materials*, 23(2), 285–308.
4. Wu, H. L., Chen, C. H., & Huang, M. H. (2008). Seed-mediated synthesis of branched gold nanocrystals derived from the side growth of pentagonal bipyramids and the formation of gold nanostars. *Chemistry of Materials*, 21(1), 110–114.
5. Ashrafabadi, S., & Eshghi, H. (2018). Single-crystalline Si nanowires fabrication by one-step metal assisted chemical etching: The effect of etching time and resistivity of Si wafer. *Superlattices and Microstructures*, 120, 517–524.
6. Huang Z., Geyer N., Werner P., de Boor J., and Gösele U. (2011). Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Advanced Materials*, 23, 285–308.
7. Wu, H. L., Chen, C. H., & Huang, M. H. (2008). Seed-mediated synthesis of branched gold nanocrystals derived from the side growth of pentagonal bipyramids and the formation of gold nanostars. *Chemistry of Materials*, 21(1), 110–114.
8. Druzhinin, A., Yerokhov, V., Nichkalo, S., & Berezhanskyi, Y. (2016). Micro- and nanotextured silicon for antireflective coatings of solar cells. *In Journal of Nano Research*, 39, 89–95.
9. Balderas-Valadez, R. F., Agarwal, V., & Pacholski, C. (2016). Fabrication of porous silicon-based optical sensors using metal-assisted chemical etching. *RSC Advances*, 6(26), 21430–21434.
10. Duran J. M., Sarangan A. (2017). Fabrication of ultrahigh aspect ratio silicon nanostructures using selfassembled gold metal-assisted chemical etching. *Journal of Micro/Nanolithography MEMS MOEMS*, 16(1), 014502.
11. Geyer, N., Fuhrmann, B., Huang, Z., de Boor, J., Leipner, H. S., & Werner, P. (2012). Model for the mass transport during metal-assisted chemical etching with contiguous metal films as catalysts. *The journal of physical chemistry C*, 116(24), 13446–13451.
12. Chen, J. M., Chen, C. Y., Wong, C. P., & Chen, C. Y. (2017). Inherent formation of porous p-type Si nanowires using palladium-assisted chemical etching. *Applied Surface Science*, 392, 498–502.
13. Zhang, C., Lin, K., Huang, Y., & Zhang, J. (2017). Graphene-Ag hybrids on laser-textured Si surface for SERS detection. *Sensors*, 17(7), 1462.
14. Huang, Z., Zhang, X., Reiche, M., Liu, L., Lee, W., Shimizu, T., & Gösele, U. (2008). Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching. *Nano letters*, 8(9), 3046–3051.
15. Wei, Q., Shi, Y. S., Sun, K. Q., & Xu, B. Q. (2016). Pd-on-Si catalysts prepared via galvanic displacement for the selective hydrogenation of parachloronitrobenzene. *Chemical Communications*, 52(14), 3026–3029.
16. Djokić, S. S., & Cadien, K. (2015). Galvanic deposition of silver on silicon surfaces from fluoride free aqueous solutions. *ECS Electrochemistry Letters*, 4(6), D11–D13.
17. Fransaer, J., Vereecken, P. M., & Oskam, G. (Eds.). (2015, December). *Semiconductors, Metal Oxides, and Composites: Metallization and Electrodeposition of Thin Films and Nanostructures 3*. The Electrochemical Society.
18. Gutes, A., Laboriante, I., Carraro, C., & Maboudian, R. (2010). Palladium nanostructures from galvanic displacement as hydrogen peroxide sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2), 681–686.
19. Carraro, C., Maboudian, R., & Magagnin, L. (2007). Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes. *Surface Science Reports*, 62(12), 499–525.
20. Gutés, A., Carraro, C., & Maboudian, R. (2011). Ultrasooth gold thin films by self-limiting galvanic displacement on silicon. *ACS applied materials & interfaces*, 3(5), 1581–1584.
21. Sayed, S. Y., Wang, F., Malac, M., Meldrum, A., Egerton, R. F., & Buriak, J. M. (2009). Heteroepitaxial growth of gold nanostructures on silicon by galvanic displacement. *ACS nano*, 3(9), 2809–2817.
22. Kuntiyi, O., Shepida, M., Sus, L., Zozulya, G., & Korniy, S. (2018). Modification of Silicon Surface with Silver, Gold and Palladium Nanostructures via Galvanic Substitution in DMSO and DMF Solutions. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(3), 305–309.
23. Itasaka, H., Nishi, M., Shimizu, M., & Hirao, K. (2016). Growth of Nanogold at Interfaces between Locally Induced Naked Silicon Surfaces and Pure HAuCl_4 Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(14), D743–D746.

24. Dobrovets'ka, O. Y., Kuntiyi, O. I., Zozulya, G. I., Saldan, I. V., & Reshetnyak, O. V. (2015). Galvanic deposition of gold and palladium on magnesium by the method of substitution. *Materials Science*, 51(3), 418–423.
25. Wang, Y. C., Lin, J. Y., Wang, C. H., Huang, P. L., Lee, S. L., & Chang, J. K. (2014). Formation of metal coatings on magnesium using a galvanic replacement reaction in ionic liquid. *RSC Advances*, 4(67), 35298–35301.
26. Simeonova, S., Georgiev, P., Exner, K. S., Mihaylov, L., Nihtianova, D., Koynov, K., & Balashev, K. (2018). Kinetic study of gold nanoparticles synthesized in the presence of chitosan and citric acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 557, 106–115.