

УДК 621.35

ОСАДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА НА КРЕМНІЙ ЗА ІМПУЛЬСНОГО РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ У РОЗЧИНІ DMSO

М. В. ШЕПІДА¹, О. І. КУНТИЙ¹, О. Я. ДОБРОВЕЦЬКА¹,
С. А. КОРНІЙ², Ю. І. ЕЛІЯШЕВСЬКИЙ³

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

³ Львівський національний університет ім. Івана Франка

Досліджено осадження наночастинок золота (AuNPs) на поверхню кремнію за імпульсного режиму електролізу в диметилсульфоксидних розчинах 2...8 mM HAuCl₄ за потенціалів $E = -1,6 \dots -2,2$ V. Показано, що протягом електроосадження відбувається переважаюче 2D заповнення поверхні підкладки – від нанорозмірних дискретних частинок до наноструктурованої поруватої плівки. Встановлено, що на геометрію AuNPs впливають головню катодний потенціал, концентрація йонів відновлюваного металу та тривалість електролізу. Виявлено, що у середовищі органічного апротонного розчинника формуються наночастинок золота з розмірами від 50...100 nm. Наведено результати атомно-силової і сканівної електронної мікроскопії та гістограми розподілу частинок за розмірами залежно від умов електролізу.

Ключові слова: наночастинок золота, кремній, імпульсний електроліз, DMSO.

Вступ. Осадження наночастинок срібла, золота та платинових металів (нано-М) на кремній є одним із методів модифікації поверхні для створення наноструктур кремнію й отримання матеріалів з новими властивостями. Зокрема, наноструктури нано-М/Si є вихідними для формування нанопоруватої поверхні та нанодротів [1, 2] і створення високочутливих сенсорів [3, 4]. Природа нанесеного металу та геометрія його структурних частинок суттєво впливають на травлення кремнію й відповідно на його поруватість [1, 2, 5], а надчутливість сенсорів найбільше залежить від форми та розмірів осаджених металевих наночастинок (MNPs) [3, 4, 6]. Тому важливим є кероване формування геометрії останніх.

Найперспективнішими вивченими методами фіксованого осадження MNPs на кремнієву поверхню є гальванічне заміщення [7–9] та електроліз [10–15]. Перший технологічно простий, другий має ширші можливості отримати наноструктури металів зі заданою морфологією. В останнє десятиліття серед кошовних металів особливий інтерес викликає електроосадження на кремнієву поверхню наноструктур золота [10, 14, 15], що зумовлено насамперед високою хімічною стабільністю AuNPs. Склад електролітів, зокрема, дуже низькі концентрації йонів осаджуваних металів та високі значення густин струмів (електродних потенціалів), часто є аналогічними, що й за використання металеві підкладки. Проте високий опір напівпровідникової поверхні, утворення діелектричної плівки SiO₂ у водних розчинах зумовлює особливості катодного формування наночастинок на кремнію. Зокрема, необхідно здійснювати електроліз за підвищених катодних потенціалів, що спричиняє електровідновлення водню і ускладнює кероване формування внаслідок газовиділення та підлучення прикатодного шару.



Для запобігання таких небажаних процесів перспективним є електроосадження у неводних середовищах, зокрема в розчинах органічних апротонних розчинниках [16–18]. Окрім того, молекули останніх через високі електродонорні властивостей спричиняють катодну поляризацію, що сприяє нанесенню наноструктурованих катодних осадів. Причому за поєднання такого середовища та режиму імпульсного електролізу досягають контрольованого формування металевих частинок за розмірами [17, 18]. Органічні апротонні розчинники також відзначаються високою електрохімічною тривкістю, що дає змогу здійснювати катодне відновлення металів за високих електродних потенціалів (до $-2,5$ V) без перебігу побічних процесів. Це особливо важливо під час електрохімічного осадження нанорозмірних частинок металу на поверхні кремнію, питомий електричний опір якого є високим. Мета роботи – дослідити катодне відновлення золота на кремнії у диметилсульфоксидних розчинах за імпульсного режиму електролізу та встановити залежність морфології осаду від режимів електроосадження.

Матеріали та методика експерименту. Катодні процеси досліджували на потенціостаті IPC-Pro зі стандартною термостатованою коміркою ($T = 30^\circ\text{C}$). Робочим електродом слугувала пластина кремнію n-типу Si (100) компанії Crysteco розміром 1×1 cm, з питомим опором $4,5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, анодом – пластина золота, електродом порівняння – хлоридсрібний електрод (Ag/AgCl) з містком Лугіна.

Перед електролізом кремнієві зразки травили впродовж 10 s у розчині HF для зняття оксидної плівки з поверхні підкладки. Золото на кремнієву пластину осаджували з диметилсульфоксидних розчинів $2 \dots 8$ mM HAuCl_4 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,99%, Alfa Aesar) + 50 mM Bu_4NClO_4 за імпульсного режиму електролізу: тривалості імпульсу (τ_{on}) 6 ms, паузи (τ_{off}) – 300 ms за $E = -0,2 \dots -2,8$ V. Залежність потенціалу від кількості імпульсних циклів варіювалась від 50 до 800 cycles. Для вольтамперметричних вимірювань їх кількість 50 cycles. Після нанесення на кремній наночастинок золота зразки промивали етанолом і висушували за температури 60°C .

Морфологію і склад осаду на кремнієвій поверхні вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP (SEM) та атомно-силового Solver P47-PRO (AFM). Зображення модифікованої поверхні отримали, реєструючи вторинні електрони скануванням електронним пучком з енергією 20 keV. Хімічний склад одержаних осадів досліджували енергодисперсійним аналізом (EDX).

Результати та їх обговорення. Під час формування наночастинок золота на кремнії за стаціонарного режиму електролізу концентрація іонів відновлюваного металу у прикатодному шарі дуже швидко стає близькою до нуля. Це спричиняє утворення переважно дендритної структури [10] та ускладнює контрольований вплив на зародкоутворення та ріст наночастинок. За імпульсного електролізу зародкоутворення наночастинок та їх частковий ріст відбувається протягом імпульсу τ_{on} . Під час паузи τ_{off} концентрація електрохімічно-активних частинок на різних відстанях від катода вирівнюється. Тому за кожного циклу $\tau_{\text{on}} - \tau_{\text{off}}$ зародкоутворення та ріст частинок відбувається за практично однакових умов [17, 18]. Оскільки визначальною для формування наночастинок є катодна густина струму (i_c), встановлювали значення електродного потенціалу, за якого i_c є максимальною. Так, у диметилсульфоксидних розчинах 4 mM HAuCl_4 найбільше значення досягається за $E = -1,6 \dots -2,2$ V (рис. 1). Саме в такому діапазоні досліджували вплив катодного потенціалу на морфологію осаду золота. Встановлено, що з підвищенням катодного потенціалу є тенденція до формування осаду від дискретних частинок за потенціалу $-1,6$ V до утворення поруватої наноструктурованої плівки за потенціалу $-2,2$ V (рис. 2). Це можна пояснити особливостями одночасного

впливу середовища органічного апротонного розчинника та імпульсного електролізу. Так, молекули DMSO внаслідок донорно-акцепторної взаємодії утворюють поверхневі комплекси з частинками золота. Це спричиняє їх блокування, що сприяє зародкоутворенню на поверхні підкладки та формуванню нанорозмірних частинок. З підвищенням значень катодних струмів зростає швидкість відновлення $[\text{AuCl}_4]^-$ за сумарною реакцією

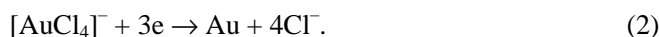
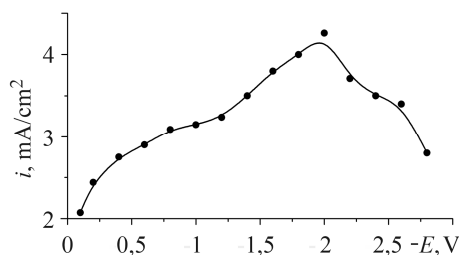


Рис. 1. Вольтамперна крива золота у 4 мМ HAuCl_4 + 50 мМ Bu_4NClO_4 у розчині DMSO за температури 30°C.

Fig. 1. Voltamper curve of gold in 4 mM HAuCl_4 + 50 mM Bu_4NClO_4 in the DMSO solution at a temperature of 30°C.



Наслідком того є переважаючий процес зародкоутворення й відповідно зменшення розмірів AuNPs. Водночас зростає їх кількість і спостерігаємо тенденцію до утворення плівкової структури на поверхні кремнію. Зменшенню розмірів частинок також сприяє імпульсний режим електролізу. Так, показано [17], що за двостадійного процесу



який відбувається в органічному розчиннику, окрім електрохімічного відновлення золота за реакцією (4), є реакція диспропорціювання з утворенням AuNPs.

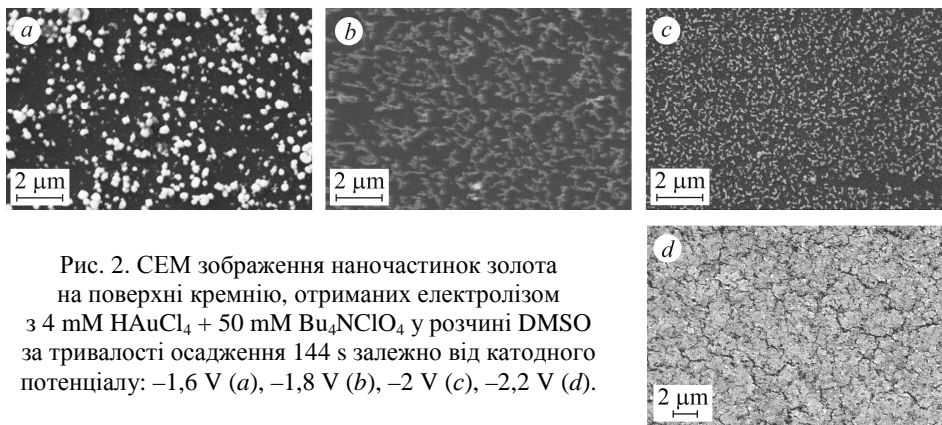
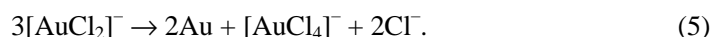


Рис. 2. СЕМ зображення наночастинок золота на поверхні кремнію, отриманих електролізом з 4 мМ HAuCl_4 + 50 мМ Bu_4NClO_4 у розчині DMSO за тривалості осадження 144 s залежно від катодного потенціалу: -1,6 V (a), -1,8 V (b), -2 V (c), -2,2 V (d).

Fig. 2. SEM images of gold nanoparticles on the silicon surface obtained by electrolysis at 4 mM HAuCl_4 + 50 mM Bu_4NClO_4 in the DMSO solution for the duration of deposition 144 s depending on the cathode potential: -1.6 V (a), -1.8 V (b), -2 V (c), -2.2 V (d).

Зі зростанням концентрації йонів $[\text{AuCl}_4]^-$ спостерігаємо збільшення розмірів наночастинок золота (рис. 3), що є типовим для осадження за імпульсного режиму електролізу [17, 18], оскільки це наслідок зменшення концентраційної поляризації, що сприяє росту AuNPs.

Зі збільшенням тривалості електролізу спостерігаємо заповнення поверхні підкладки через ріст структурних частинок (рис. 4). Якщо за електроосадження упродовж 18 s середній діаметр наночастинок золота дорівнює 50 nm, за 288 s – 100 nm. Одночасно з ростом наночастинок відбувається їх агломерація.

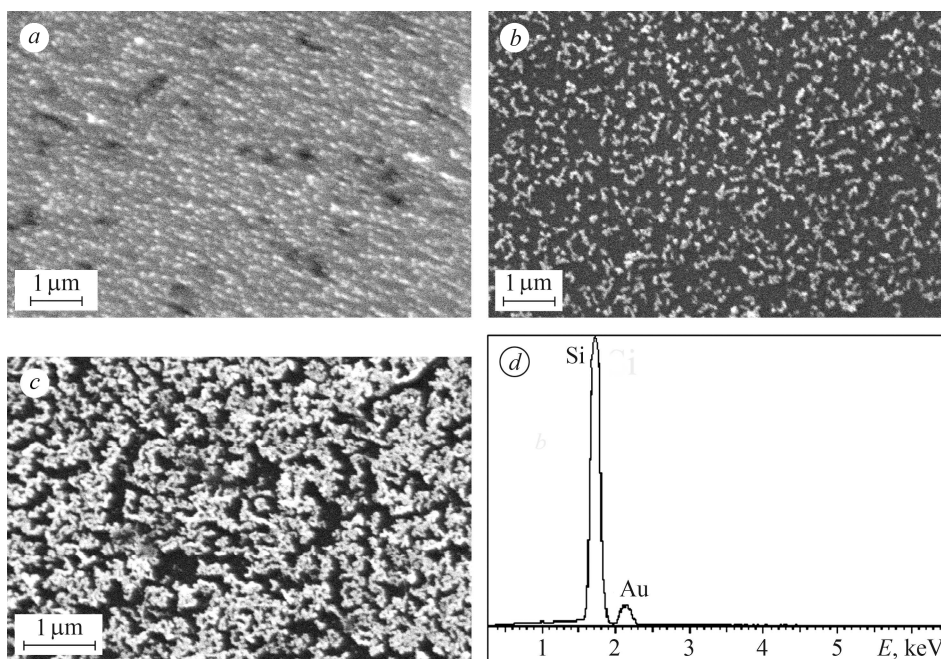


Рис. 3. SEM зображення наночастинок золота на поверхні кремнію, отриманих електролізом з 2 (a), 4 (b), 8 mM (c) HAuCl_4 + 5 mM Bu_4NClO_4 у розчині DMSO за $E = -2$ V; 30°C та EDX-спектр (d).

Fig. 3. SEM images of gold nanoparticles on a silicon surface obtained by electrolysis at 2 (a), 4 (b), 8 mM (c) HAuCl_4 + 5 mM Bu_4NClO_4 in the DMSO solution at $E = -2$ V; 30°C and EDX-spectrum.

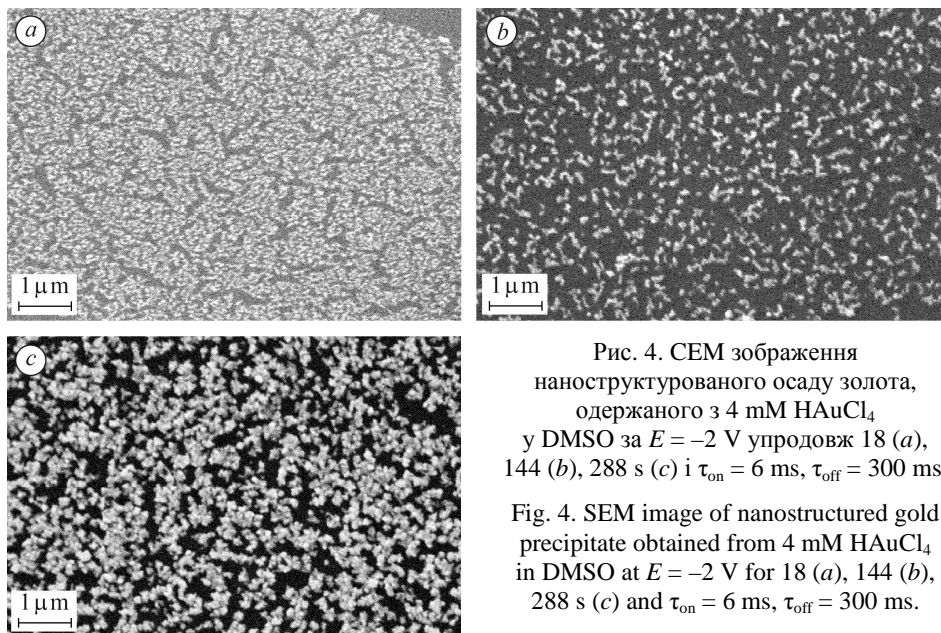


Рис. 4. SEM зображення наноструктурованого осаду золота, одержаного з 4 mM HAuCl_4 у DMSO за $E = -2$ V упродовж 18 (a), 144 (b), 288 s (c) і $\tau_{\text{on}} = 6$ ms, $\tau_{\text{off}} = 300$ ms.

Fig. 4. SEM image of nanostructured gold precipitate obtained from 4 mM HAuCl_4 in DMSO at $E = -2$ V for 18 (a), 144 (b), 288 s (c) and $\tau_{\text{on}} = 6$ ms, $\tau_{\text{off}} = 300$ ms.

Ще відчутніше збільшується із тривалістю електролізу розмір наночастинок за результатами АСМ (рис. 5). Так, у диметилсульфоксидних розчинах 4 mM HAuCl_4 за $E = -2$ V їх середня висота становить 30, 60 і 260 nm за електроосадження в імпульсному режимі впродовж 18, 144 та 288 s. Отже, під час електроосадження розміри частинок золота збільшуються в об'ємі та агломеруються.

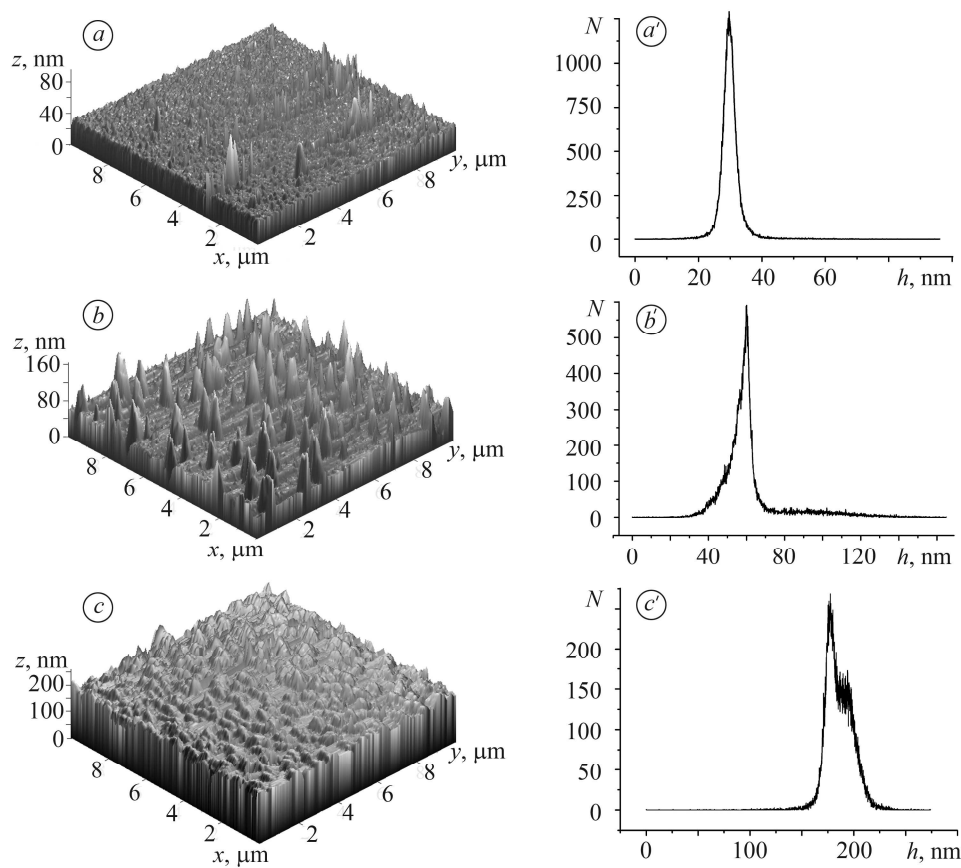


Рис. 5. АСМ наноструктурованого осаду золота, одержаного з 4 mM HAuCl_4 у DMSO за $E = -2$ V упродовж 18 (a), 144 (b), 288 s (c) і $\tau_{\text{on}} = 6$ ms, $\tau_{\text{off}} = 300$ ms та розподіл за розміром наночастинок золота (N – кількість наночастинок) на поверхні кремнію (a', b' c').

Fig. 5. Atomic-power microscope nanostructured precipitate of gold, obtained from 4 mM HAuCl_4 in DMSO at $E = -2$ V for 18 (a), 144 (b), 288 s (c) with $\tau_{\text{on}} = 6$ ms, $\tau_{\text{off}} = 300$ ms and the size distribution of nanoparticles of gold (N – number of nanoparticles) on the silicon surface (a', b' c').

ВИСНОВКИ

Імпульсним електролізом у диметилсульфоксидних розчинах 2...8 mM HAuCl_4 за $E = -1,6 \dots -2,2$ V забезпечено осадження наноструктурованого осаду на поверхні кремнію з рівномірним розподілом на поверхні підкладки. Головні чинниками впливу на морфологію та розміри частинок наноструктурованого осаду є значення катодного потенціалу, концентрація йонів $[\text{AuCl}_4]^-$ і тривалість електроосадження. Зі збільшенням цих величин спостерігаємо тенденцію до формування осадів від дискретних частинок до поруватих плівок.

РЕЗЮМЕ. Исследовано осаждение наночастиц золота (AuNPs) на поверхность кремния при импульсном режиме электролиза в диметилсульфоксидных растворах 2...8 mM HAuCl_4 при $E = -1,6 \dots -2,2$ V. Показано, что в течение электроосаждения происходит преобладающее 2D заполнение поверхности подложки – от наноразмерных дискретных частиц до наноструктурированной пористой пленки. Установлено, что на геометрию AuNPs влияют прежде всего катодный потенциал, концентрация ионов восстанавливаемого металла и продолжительность электролиза. Выявлено, что в среде органического апротонного растворителя формируются наночастицы золота с размерами от 50...100 nm. Приведены результаты атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии и гистограммы распределения частиц по размерам в зависимости от условий электролиза.

SUMMARY. The deposition of gold nanoparticles (AuNPs) on the surface of silicon by pulsed mode of electrolysis in dimethyl sulfoxide solutions of 2...8 mM HAuCl_4 at $E = -1.6 \dots -2.2$ V is investigated. It is shown that during electrodeposition, predominant 2D filling of the substrate surface – from nanosized discrete particles to a nanostructured porous film takes place. It is established that the main parameters of the influence on the geometry of AuNPs are the value of the cathode potential, the concentration of the reducing metal ions and the electrolysis duration. It is found that in the environment of organic aprotic solvent gold nanoparticles with sizes from 50...100 nm are formed. The results of atomic-power and scanning electron microscopy and particle size distribution histograms are presented, depending on the electrolysis conditions.

1. Peng K.-Q. and Lee S.-T. Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion // *Adv. Mater.* – 2011. – **23**. – P. 198–215.
2. Silicon nanostructures produced by modified MacEtch method for antireflective Si surface / S. Nichkalo, A. Druzhinin, A. Evtukh, O. Bratus', O. Steblova // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – **12**. – P. 106 (1–6).
3. Nanostructured device in sensing applications: A Review / A. A. Barzinjy, S. H. Salih, Z. A. Sadraden, H. M. Qadir // *Euras. J. Sci. Engineer.* – 2018. – **4**, № 1 (Spec. Is.). – P. 82–97.
4. Advances in porous silicon-based nanomaterials for diagnostic and therapeutic applications / T. Tieu, M. Alba, R. Elnathan, A. Cifuentes-Rius, N.H. Voelcker // *Adv. Therap.* – 2018. – **2**. – P. 1800095 (1–25).
5. Han H., Huang Z., and Lee W. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications // *Nano Today*. – 2014. – **9**. – P. 271–304.
6. Höppler C. and Novotny L. Exploiting the light metal interaction for biomolecular sensing and imaging // *Quart. Revs. Biophys.* – 2012. – **45**. – P. 209–255.
7. Lahiri A. and Kobayashi S.-I. Electroless deposition of gold on silicon and its potential applications: review // *Surf. Engineer.* – 2016. – **32**. – P. 321–337.
8. Modification of silicon surface with silver, gold and palladium nanostructures via galvanic Substitution in DMSO and DMF solutions / O. Kuntiyi, M. Shepida, L. Sus, H. Zozulia, S. Korniy // *Chem. & Chem. Technol.* – 2018. – **12**. – P. 305–309.
9. Deposition of palladium nanoparticles on the silicon surface via galvanic replacement in DMSO / Mariana Shepida, Orest Kuntiyi, Galyna Zozulya, Egor Kaniukov // *Applied Nanoscience*. – 2019. – **9**. – P. 1–7.
10. Gamero M. and Alonso C. Deposition of nanostructured gold on n-doped silicon substrate by different electrochemical methods // *J. Appl. Electrochem.* – 2010. – **40**. – P. 175–190.
11. Electrochemically driven intrusion of silver particles into silicon under polarization / Y. L. Kawamura, K. Fukami, T. Sakka, Y. H. Ogata // *Electrochem. Commun.* – 2008. – **10**. – P. 346–349.
12. Philipsen H. and Monnens W. Immersion and electrochemical deposition of Ru on Si // *Electrochim. Acta.* – 2018. – **274**. – P. 306–315.
13. Electrodeposition of platinum and silver into chemically modified microporous silicon electrodes / R. Koda, K. Fukami, T. Sakka, Y. H. Ogata // *Nanoscale Res. Lett.* – 2012. – **7**. – P. 330 (1–5).
14. Hydrogen evolution during the electrodeposition of gold nanoparticles at Si (100) photoelectrodes impairs the analysis of current-time transients / Y. B. Vogel, N. Darwish, M. B. Kashi, J. J. Gooding, S. Ciampi // *Electrochim. Acta.* – 2017. – **247**. – P. 200–206.
15. Gold Nanostructures for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Prepared by Electrodeposition in Porous Silicon / K. Fukami, M. L. Chourou, R. Miyagawa, A. M. Noval, T. Sakka, M. Manso-Silvan, R. J. Martın-Palma, Y. H. Ogata // *Materials*. – 2011. – **4**. – P. 791–800.
16. Електроосадження наночастинок золота у диметилформамідних розчинах $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ / O. I. Kuntiyi, L. V. Sus, S. A. Korniy, E. V. Okhremchuk // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2015. – **51**, № 6. – С. 119–123.
(Electrodeposition of gold nanoparticles in dimethylformamide solutions of $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ / O. I. Kuntiyi, L. V. Sus, S. A. Korniy, E. V. Okhremchuk // *Materials Science*. – 2016. – **51**, № 6. – P. 885–889.)
17. Controlled gold deposition by pulse electrolysis / L. Sus, Ye. Okhremchuk, I. Saldan, O. Kuntiyi, O. Reshetnyak, S. Korniy // *Mater. Lett.* – 2015. – **139**. – P. 296–299.
18. Nucleation and growth of Au and Au–Pd nanoparticles at the beginning of electrochemical deposition / E. Fratini, A. Girella, I. Saldan, C. Milanese, O. Dobrovetska, L. Sus, Ye. Okhremchuk, O. Kuntiyi, O. Reshetnyak // *Mater. Lett.* – 2015. – **161**. – P. 263–266.

Одержано 31.01.2019