

Орест КУНТИЙ, Мар'яна ШЕПІДА

ОДЕРЖАННЯ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ТА КРЕМНІЄВИХ НАНОДРОТІВ КЕРОВАНИМ ФОРМУВАННЯМ ГАЛЬВАНОПАР

*Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна. E-mail: kuntary@ukr.net*

Orest KUNTYI, Mariana SHEPIDA

OBTAINING OF POROUS SILICON AND SILICON NANOWIRES BY GUIDED FORMATION OF GALVANIC PAIR

*Lviv Polytechnic National University
S. Bandery str., 12, 79013, Lviv, Ukraine. E-mail: kuntary@ukr.net*

ABSTRACT

The production of porous silicon and silicon nanodromes by contact corrosion etching of Si/MNPS systems has been investigated. The deposition of the latter was carried out by pulsed electrolysis in dimethylsulfoxide and dimethylformamide solutions: (1...6) mM Pd(NO₃)₂ + 50 mM Bu₄NClO₄ in DMSO; (2...8) mM H[AuCl₄] + 50 mM Bu₄NClO₄ in DMSO; (0.025...0.1) M (NH₄)[Ag(CN)₂] in DMF at E = -2.0 V. It is established that the main parameters of influence on the morphology of nanostructures are the shape and size of the deposited metal nanoparticles on the substrate surface. It is revealed that, depending on the nature of the metal and the value of their standard electrode potentials, nanopores or nanowires of silicon are formed. It is shown that the predominant 3D formation of nanostructures occurs during metal-activated chemical etching. The results of SEM microscopy of silicon surface with precipitated metal nanoparticles and porous silicon or nanowire array are presented.

KEY WORDS: *silicon, electrodeposition, metal-assisted chemical etching (MACE), palladium, gold, silver, nanoparticles, DMSO, DMF.*

ВСТУП

Поверхня кремнію, модифікована наночастинками металів (Si/MNPs), має застосування у поверхневій раманівській спектроскопії для біоаналізу [1, 2] й особливо широко в одержанні нанониток (SiNWs) [3, 4] і нанопоруватого кремнію [5-9]. Останні представляють інтерес через їх застосування в галузі наноелектроніки, оптоелектроніки, накопичення енергії, перетворення енергії тощо. Діаметр пор, їх глибина та геометрія SiNWs залежать від природи металу та морфології його наноструктур, зокрема розміру [6] металевих наночастинок (MNPs), тому контрольоване формування кремнієвих наноструктур є необхідною умовою для їх подальшого застосування. Найбільш розповсюдженим методом їх одержання є метал-активоване хімічне травлення (MACE) поверхні систем Si/MNPs [3-5, 7-12]. Метод MACE базується на керованому формуванні гальванопар на кремнії у місцях його контакту з нанесеними MNPs.

Швидкість травлення кремнію та локалізація залежать, насамперед, від природи осаженного металу системи Si/MNPs, а саме величини його стандартного електродного потенціалу, розмірів MNPs та їх заповнення на поверхні підкладки. Так, чим вищий стандартний електродний потенціал металу, тим більша електрорушійна сила (ΔE), яка визначає швидкість травлення поверхні кремнію за рівнянням (1). Тому найефективнішими в MACE є наночастинки благородних металів [10-12].

$$\Delta E = E_{M^{n+}/M} - E_{Si^{4+}/Si} \quad (1)$$

Розмір наночастинок та їх густина заповнення поверхні системи Si/MNPs визначають діаметри пор та геометрію SiNWs, що формуються під час MACE. Тому у короткостроковій методі та

умови синтезу → будова → властивості → функція → галузь застосування початковий елемент є визначальним. Це диктує необхідність керованого процесу осадження MNPs на поверхні кремнію.

Впродовж останнього десятиріччя пріоритетними методами для осадження MNPs на поверхні кремнію є електроліз [13-15]. Останні проводять переважно у водних розчинах, що зумовлює перебіг побічних процесів і відповідно ускладнює кероване формування металевого осаду за морфологією та геометрією наночастинок. Проте в літературі недостатньо висвітлені закономірності контрольованого синтезу кремнієвих наноструктур. Тому, актуальним є дослідження модифікації кремнієвої поверхні нанорозмірними частинками металів у неводних середовищах. Ефективність останніх показана у роботах з електроосадження в іонних рідинах [16] та органічних апротонних розчинниках [17-19].

Мета роботи – встановити вплив геометрії MNPs (M = Ag, Pd, Au) наноструктур Si/MNPs на формування 3D кремнію методом метал-активованого хімічного травлення.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

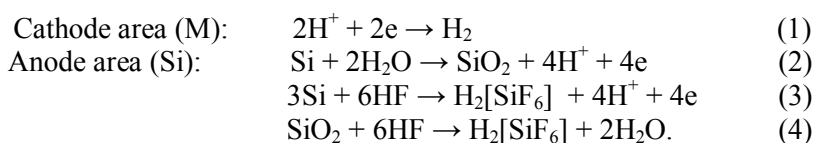
Наноструктуровані осади срібла, золота та паладію осаджували з розчинів (1...6) mM Pd(NO₃)₂ + 50 mM Bu₄NClO₄ в DMSO; (2...8) mM H[AuCl₄] + 50 mM Bu₄NClO₄ в DMSO; (0,025...0,1) M (NH₄)[Ag(CN)₂] в DMF за E = -2,0 V. Робочим електродом слугувала пластина кремнію n-типу Si (100) з питомим опором 4,5 Ом·см, розміром 1x1 см. Анод – пластина платини (S = 2,2 см²). Потенціали приведені відносно хлорид-срібного електроду порівняння. Перед електролізом кремнієві зразки травили впродовж 10 s у розчині HF для зняття оксидної плівки з поверхні підкладки. Для забезпечення кращої провідності кремнію використовували струмопровідний скотч та срібні пластинки, бокову поверхню зразків ізолювали тефлоновою стрічкою. Осадження проводили за імпульсного режиму електролізу. Імпульси потенціалу задавали з тривалістю імпульсу τ_{on} = 6 ms і паузи τ_{off} = 300 ms. Залежність значення потенціалу від кількості імпульсних циклів варіювалось від 25 до 100 циклів. Після нанесення на кремній наночастинок металів зразки промивали етанолом і висушували за температури 60 °C.

Нанопоруваті структури кремнію отримували на підкладках Si n-типу провідності і кристалографічної орієнтації (100) методом метал-активованого хімічного травлення. Травлення модифікованої поверхні Si проводили у розчині на основі HF (40 %), H₂O₂ (30 %) та деіонізованої води. Об'ємне співвідношення компонентів, що використовуються в травильному розчині, становило 4:1:4. Травлення проводили впродовж 30 min за кімнатної температури, після чого зразки промивали деіонізованою водою і сушили за 80 °C.

Морфологію і склад осаду на кремнієвій поверхні вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP та методики енергодисперсійного аналізу (EDX). Зображення модифікованої поверхні отримали, реєструючи вторинні електрони шляхом сканування електронним пучком з енергією 20 keV.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджено вплив зміни морфології наночастинок металів (Ag, Au, Pd), осаджених електролізом, на формування наноструктур кремнію методом метал-активованого хімічного травлення. Такий процес здійснюється за електрохімічним механізмом, де поверхня металевої частинки, контактуючи з кремнієм є катодом, кремній – анодом. Між анодними та катодними ділянками виникає різниця потенціалів, що спричиняє потік електронів [20]. Відтак відповідно до електрохімічного механізму, відбуваються основні реакції (1-4). Вони призводять до контактної корозії кремнію, яка проходить направлено (рис. 1) за анодними (2, 3) та хімічною (4) реакціями.



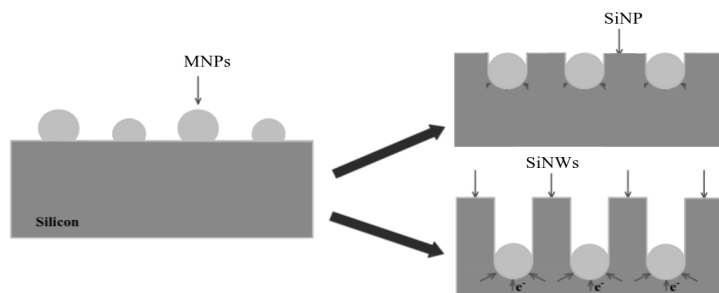


Рис. 1. Схема одержання наноструктур кремнію методом MACE.

Fig. 1. Scheme of production of silicon nanostructures by the MACE method.

Встановлено, що діаметр та форма nanopор на поверхні кремнію залежить від геометрії осаджених наночастинок паладію і срібла та стійкості останнього у травильному розчині. З'ясовано, що форма пори переважно відтворює форму наночастинок як "активатора". Вияснено, що наночастинок срібла під час метал-активованого хімічного травлення здатні "підтравлюватись", що впливає на зміну форми пор. Виявлено, що nanopори, одержані за допомогою наночастинок паладію та срібла, рівномірно розподілені по поверхні підкладки (рис. 2). Використання розвинутої поверхні підкладки кремнію як елемента сенсора дає змогу знизити теплові втрати і забезпечити низьку споживану потужність його функціонування.

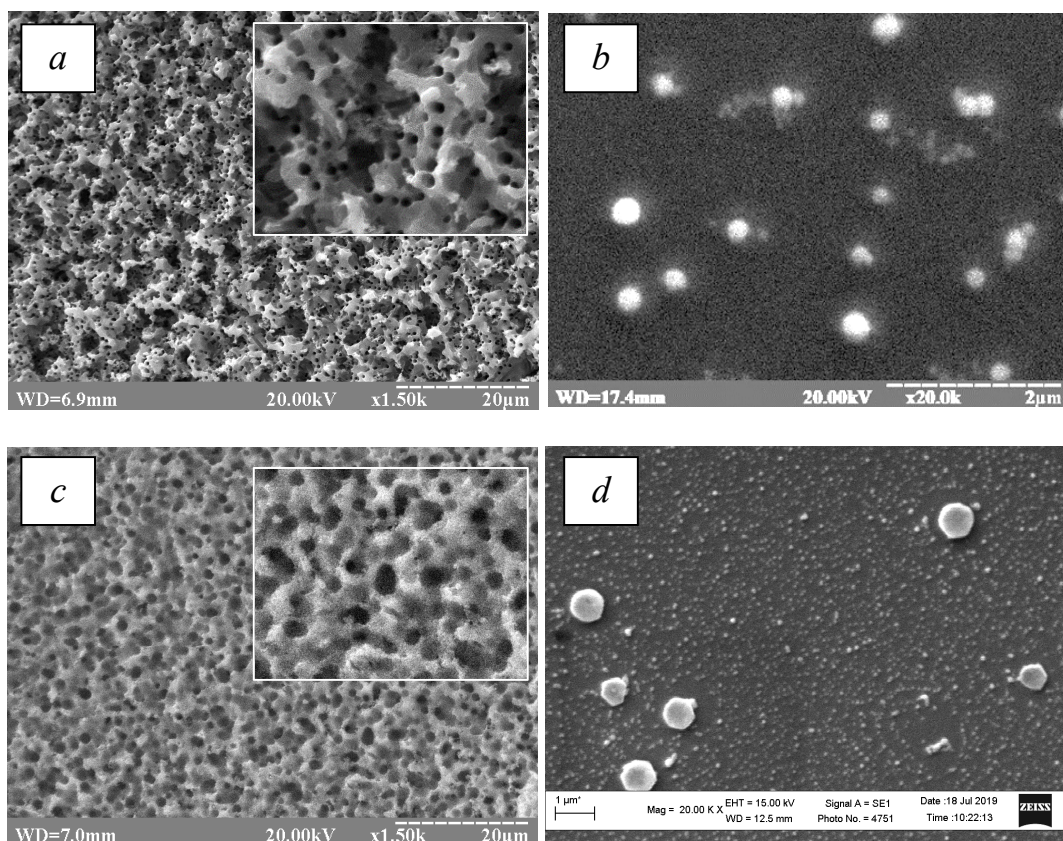


Рис. 2. SEM зображення поруватого кремнію (a, c), після травлення n-Si(100), покритого PdNPs (b) і AgNPs (d).

Fig. 2. SEM image of porous silicon (a, c), after etching of substrate n-Si (100) coated with PdNPs (b) and AgNPs (d).

Встановлено, що за імпульсного режиму електролізу на поверхні кремнію формуються наночастинок паладію, що рівномірно розподілені по підкладці, а їх геометрія залежить від тривалості процесу (рис. 3). Так, за тривалості від 25 до 150 циклів формуються частинки паладію сферичної форми. З подальшим їх збільшенням спостерігається тенденція до формування частинок, які злипаються з утворенням поруватої плівки. За використання MACE кремнієвої підкладки з дискретними наночастинок паладію розмірами 30-50 nm сферичної

форми, рівномірно розподіленими по поверхні (рис. 3, *a, b*), формуються цілісні нанодрооти (масив) кремнію, перпендикулярно орієнтовані до поверхні підкладки.

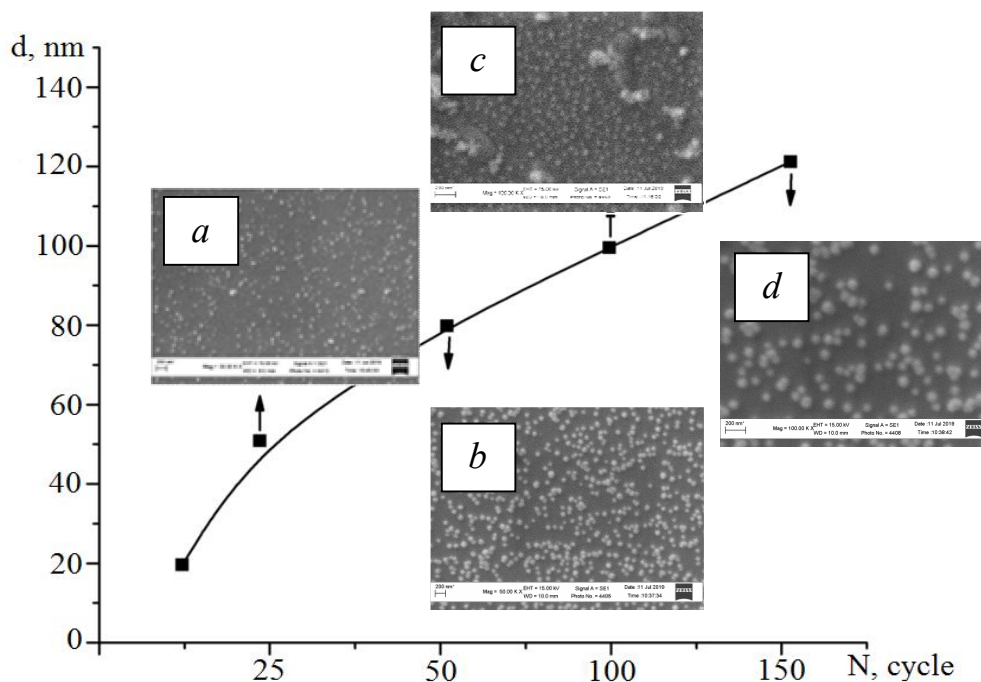


Рис. 3. Стилїзована крива залежності розмірів наночастинок паладію від тривалості електролізу.
Fig. 3. Stylized curve of the dependence of the size of palladium nanoparticles on the duration of electrolysis.

З'ясовано, що розміри наночастинок паладію на поверхні Si впливають на морфологію одержаних наноструктур кремнію. Так, за використання у травленні кремнієвої підкладки з наночастинками паладію розмірами більшими ніж 80 nm формуються наноструктури кремнію неправильної форми. Це пов'язано тим, що більші розміри наночастинок металу, утворені внаслідок агломерації, значно уповільнюють процес травлення кремнієвої підкладки, і як наслідок – призводять до отримання структур іншої морфології, відмінної від нанодротів.

Показано, що утворення поруватого кремнію переважно відбувається травленням у розчині $H_2O_2 + HF$ наноструктур Si/AgNPs і Si/PdNPs із формуванням масиву нанодротів (SiNWs) – Si/PdNPs та Si/AuNPs. Така відмінність зумовлена суттєвою різницею значень стандартних електродних потенціалів Ag, Pd, Au. Це спричиняє різне значення ΔE процесу травлення та відповідно різну геометрію пор і нанодротів. Встановлена кореляція між розмірами MNPs, морфологією металевого осаду Si/MNPs і геометрією кремнієвих наноструктур (SiNP, SiNWs), отриманих методом MACE. Отже, продемонстровано можливість отримання окремих (на основі AuNPs) і цілісних (на основі паладію PdNPs) наноструктур кремнію, перпендикулярно орієнтованих до горизонтальної площини кремнієвої підкладки, використовуючи наночастинок благородних металів (Au, Pd) як активаторів травлення. Встановлено, що головними чинниками впливу на формування наноструктур кремнію є форма наночастинок металу, їх розміри та розподіл по поверхні підкладки. Показано, що можливість одержання цілісних нанодротів кремнію залежить від вибору металу, значення його стандартного електродного потенціалу та хімічної стійкості у травильному розчині.

ВИСНОВКИ

Імпульсним електролізом на поверхні кремнію з розчинів (1...6) mM $Pd(NO_3)_2 + 50$ mM Bu_4NClO_4 в DMSO; (2...8) mM $H[AuCl_4] + 50$ mM Bu_4NClO_4 в DMSO; (0,025...0,1) M $(NH_4)[Ag(CN)_2]$ в DMF осаджуються наночастинок металів середнім розміром від 50 до 120 nm. Одним з основних факторів впливу на розміри осаджуваних наночастинок металів є тривалість електролізу. Зі збільшенням значень цієї величини зростають розміри наночастинок.

Електрохімічно одержані системи Si/AgNPs, Si/PdNPs, Si/AuNPs є ефективними прекурсорами для одержання поруватого кремнію та масиву нанодротів методом МАСЕ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Self-organized spatially separated silver 3D dendrites as efficient plasmonic nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy applications / D.V. Yakimchuk, E.Yu. Kaniukov, S. Lepeshov, V.D. Bundyukova, S.E. Demyanov, G.M. Arzumanyan, N.V. Doroshkevich, K.Z. Mamatkulov, A. Bochmann, M. Presselt, O. Stranik, S.A. Khubezhov, A.E. Krasnok, A. Alù, V.A. Sivakov // *J. Appl. Phys.* – 2019. – V. 126. – P. 233105.
2. Progress in the Development of SERS-Active Substrates Based on Metal-Coated Porous Silicon / H.V. Bandarenka, K.V. Girel, S.A. Zavatski, A. Panarin, S.N. Terekhov // *Materials* . – 2018. – V. 11. – P. E852 (20 pp).
3. Oxidant Concentration Modulated Metal/Silicon Interface Electrical Field Mediates Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon / J. Wang, Y. Hu, H. Zhao, H. Fu, Y. Wang, C. Huo, and K.-Q. Peng // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2018. – V. 5. – P.1801132 (11 pp.).
4. Han H., Huang Z., Lee W. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications // *Nanotoday.* – 2014. – V. 9. – P. 271–304.
5. Engineering Silicon to Porous Silicon and Silicon Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching: Role of Ag Size and Electron-Scavenging Rate on Morphology Control and Mechanism / K. Rajkumar, R. Pandian, A. Sankarakumar, and R.T.R. Kuma // *ACS Omega.* – 2017. – V. 2. – P. 4540–4547.
6. Advances in Porous Silicon-Based Nanomaterials for Diagnostic and Therapeutic Applications / T. Tieu, M. Alba, R. Elnathan, A. Cifuentes-Rius, N. Voelcker // *Adv. Therap.* – 2018. – V. 2. – P. 1800095 (1-25).
7. Deposition of nanostructured metals on the surface of silicon by galvanic replacement: A mini-review / O.I. Kuntiyi, G.I. Zozulya, M.V. Shepida, S.I. Nichkalo // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* – 2019. – N. 3. – P. 74–82.
8. General corrosion during metal-assisted etching of n-type silicon using different metal catalysts of silver, gold, and platinum / A. Matsumoto, H. Son, M. Eguchi, K. Iwamoto, Y. Shimada, K. Furukawa, S. Yae // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10. – P. 253–259.
9. Deposition of Gold Nanoparticles via Galvanic Replacement in DMSO and Their Influence on Formation of Silicon Nanostructures / M. Shepida, O. Kuntiyi, S. Nichkalo, G. Zozulya, S. Korniy // *Adv. Mater. Sci. Engineer.* – 2019. Article ID 2629464, 7 pp.
10. 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. – V.12. – P.106 (1-6).
11. Nanostructured Device in Sensing Applications: A Review / A.A. Barzinjy, S.H. Salih, Z.A. Sadraden, H.M. Qadir // *Euras. J. Sci. Engineer.* – 2018. – V. 4, No 1 (Special Issue). – P. 82-97.
12. K.-Q. Peng, S.-T Lee. Silicon Nanowires for Photovoltaic Solar Energy Conversion // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 198–215.
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. – V. 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. – V. 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, Á.M. Noval, T. Sakka, M. Manso-Silván, R.J. Martín-Palma, Y.H. Ogata // *Materials.* – 2011. – V. 4. – P. 791-800.
16. Ruthenium electrodeposition on silicon from a room-temperature ionic liquid / O. Raz, G. Cohn, W. Freyland, O. Mann, Y. Ein-Eli // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. – P. 6042–6045.
17. Electrodeposition of gold nanoparticles in dimethylformamide solutions of H[AuCl₄] / O.I. Kuntiyi, L.V. Sus, S.A. Kornii, E.V. Okhremchuk // *Mater. Sci.* – 2015. – V. 51. – P. 885-889.
18. Pulse Electrodeposition of Palladium Nanoparticles onto Silicon in DMSO / O. Kuntiyi, M. Shepida, O. Dobrovetska, S. Nichkalo, S. Korniy, Yu. Eliyashevskyy // *J. Chem.* – 2019. Article ID 5859204, 8 pp.
19. Deposition of Gold Nanoparticles on Silicon in the Pulse Mode of Electrolysis in a DMSO Solution / M.V. Shepida, O.I. Kuntiyi, O.Y. Dobrovets'ka, S.A. Kornii, Y.I. Eliyashevsk'kyi // *Mater. Sci.* – 2019. – V. 55. – P. 417–423.
20. Nichkalo S.I., Shepida M.V., Chekaylo M.V. Optimal Conditions for the Deposition of Gold Nanofilms on a Silicon by Galvanic Replacement Method // *Physics and Chemistry of Solid State.* – 2019. – V. 20. – P. 234–238.