

13,01

Морфологические особенности микро- и нанопористых пленок из серебра и меди, синтезированных методом реакции замещения

© П.А. Безруков¹, А.В. Нащекин², Н.В. Никоноров¹, А.И. Сидоров^{1,3,¶}

¹ Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

Поступила в Редакцию 10 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2022 г.

Принята к публикации 11 апреля 2022 г.

Представлены результаты исследования структурных особенностей тонких пленок из серебра и меди, полученных методом химической реакции замещения. Изучение морфологии и состава синтезированных слоев проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа. Показано, что уже через 2–3 с после начала реакции на подложках формируются металлические нанопористые слои толщиной до 1 μm . Слои состоят из микрокристаллических гексагональных пластинок и микро- и нанодендритов. При увеличении продолжительности реакции слои уплотняются. В этом случае минимальный размер пор составляет 20 nm. Синтезированные нанопористые пленки могут быть использованы для фотокаталитического разложения воды и усиления рамановского рассеяния.

Ключевые слова: морфология, пористая пленка, серебро, медь, реакция замещения.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52713.342

1. Введение

Одним из перспективных методов использования солнечной энергии является фотокаталитическое разложение воды для получения водородного топлива. Разработка эффективных фотокатодов открывает перспективы для практического применения фотокаталитических систем для выделения водорода из воды [1–5]. В ряде экспериментальных работ изучались фотокаталитические свойства микро- и нанопористых слоев металлов и полупроводников. Было показано, что эффективность фотоэмиссии электронов может достигать 50% [3]. Эффективность фотокаталитического разложения воды определяется не только материалом фотокатода, но и его структурой и морфологией. В свою очередь, последние характеристики зависят от метода синтеза металлического нанопористого слоя. Вторая важная область применения микро- и нанопористых металлических слоев это био- и химические сенсоры, основанные на рамановском рассеянии [5–12]. При распространении поверхностных плазмонов в пористой или фрактальной металлической пленке в ней могут возникать „горячие точки“. В таких областях происходит усиление амплитуды поля электромагнитной волны [13], что сопровождается увеличением интенсивности рамановского рассеяния. Это позволяет значительно увеличить чувствительность сенсоров [5–11].

Как правило, для указанных выше применений пористые слои синтезируются из металлов с высокой проводимостью: Ag, Au, Cu. Существует большое количество

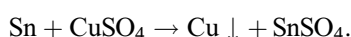
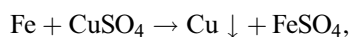
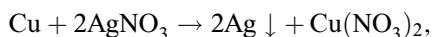
методов синтеза металлических нанопористых слоев: химическое и вакуумное нанесение, электронно-лучевая литография, лазерная абляция и т.д. [1–12, 14–18]. Однако, большинство этих методов являются многоступенчатыми и требуют сложного и дорогого оборудования. Например, метод синтеза нанопористого слоя из золота с использованием наносферной литографии, описанный в [16], включает в себя 6 этапов. Процесс синтеза слоя наносфер из серебра, описанный в [17], включает в себя 5 этапов. Более того, большинство методов позволяют создавать нанопористые слои на относительно малой площади. Например, метод, использующий электронную литографию дает возможность формировать металлические нанопористые слои лишь в микромасштабах [14].

Целями настоящей работы были исследование возможности синтеза микро- и нанопористых слоев серебра и меди одноступенчатым методом, использующим реакцию замещения, а также изучение структуры и морфологии синтезированных слоев.

2. Материалы и методы

В качестве подложек для металлических нанопористых слоев использовались полированные пластины из меди, электролитического железа и железа, покрытого слоем олова, толщиной 5 μm . Слой олова наносился методом вакуумного напыления. Достоинством металлических подложек является то, что они являются

естественной проводящей основой для фотокатода. Подложки имели размеры $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Выбор материалов подложек определялся рядом химической активности металлов. Для синтеза пористых слоев из серебра и меди использовались следующие реакции замещения



Перед проведением синтеза подложки промывались в ацетоне. Для синтеза пористого слоя из серебра подложки из меди погружались в водный раствор азотнокислого серебра AgNO_3 (3.75 wt.%). Для синтеза пористых слоев меди подложки из железа и железа со слоем олова погружались в водный раствор сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 wt.%). Реакции проводились при комнатной температуре без перемешивания растворов. Продолжительность реакций составляла от 2 с до 2 min. Продолжительность реакции и концентрации растворов были определены на основании предварительных экспериментов. После проведения реакций образцы промывались дистиллированной водой и высушивались. Структура, состав и морфология пористых слоев изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 7001 F (JEOL), оборудованного системой для рентгеновского энергодисперсионного (EDX) анализа INCA PentaFETx (Oxford Instruments, England).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* показано СЭМ-изображение фрагмента слоя серебра на подложке из меди. Продолжительность реакции была равна 4 с. Из рисунка видно, что формируются два типа структур: серебряные пластины гексагональной формы (см., также, рис. 2, *b*) и фрактальные микродендриты. Средняя толщина серебряных пластин составляет 100–200 nm, а поперечный размер достигает 3 μm . Форма пластин указывает на их кристаллическое состояние. Из рисунка видно, что микродендриты вырастают на гранях серебряных пластин, таким образом, они появляются после формирования пластин. Длина микродендритов достигает 3 μm . На начальной стадии реакции микродендриты отсутствуют и слой состоит только из пластин размерами менее 1 μm (рис. 1, *b*). Некоторые из этих пластин имеют неправильную форму. Состав сформированных структур был подтвержден энергодисперсионным анализом и EDX картой (рис. 2). Пик кислорода на спектре может быть связан с присутствием в образце оксидов серебра и меди.

При увеличении продолжительности реакции происходит значительное уплотнение пористого слоя. На рис. 3 показано поперечное сечение пористого слоя после проведения реакции длительностью 2 min. Толщина слоя в этом случае равна 2.91 μm . Минимальный размер пор равен 20 nm, максимальный — 200 nm.

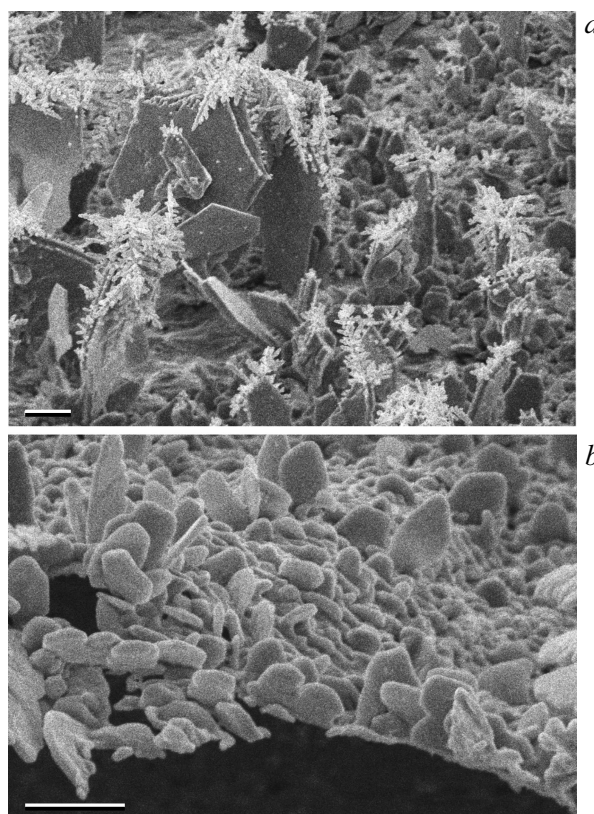


Рис. 1. СЭМ-изображения серебряных слоев на медной подложке. *a* — длительность реакции равна 4 с; *b* — начальная стадия реакции. Масштабы равны 1 μm .

На рис. 4 показано СЭМ-изображение медного слоя на подложке из железа. Длительность реакции равна 4 с. Из рисунка видно, что медные микродендриты растут непосредственно на поверхности железной подложке, в отличие от слоя серебра, без формирования пластинчатых кристаллов. Это может быть связано с различием валентного состояния меди и серебра в растворе: ионы меди находятся в двухвалентном состоянии (Cu^{2+}), а ионы серебра в одновалентном (Ag^+). Медные микродендриты заполняют поверхность подложки с высокой плотностью. При увеличении длительности реакции пористая пленка меди значительно уплотняется, как и в случае пленки серебра.

На рис. 5 показано СЭМ-изображение медного слоя на пленке олова. Длительность реакции равна 10 с. Как и в предыдущем случае пористый слой состоит из микродендритов. Однако, концентрация микродендритов, в данном случае выше, а их размеры меньше. Максимальная длина микродендритов не превышает 1.5 μm . Скорость роста медных микродендритов на пленке из олова меньше, чем на подложке из железа. Возможной причиной этого является наличие тонкой оксидной пленки на поверхности пленки олова.

Рассмотрим структуру и морфологию микродендрита на примере медного микродендрита. Из рис. 6, *a* видно, что микродендрит состоит из „ствола“ длиной до 3 μm

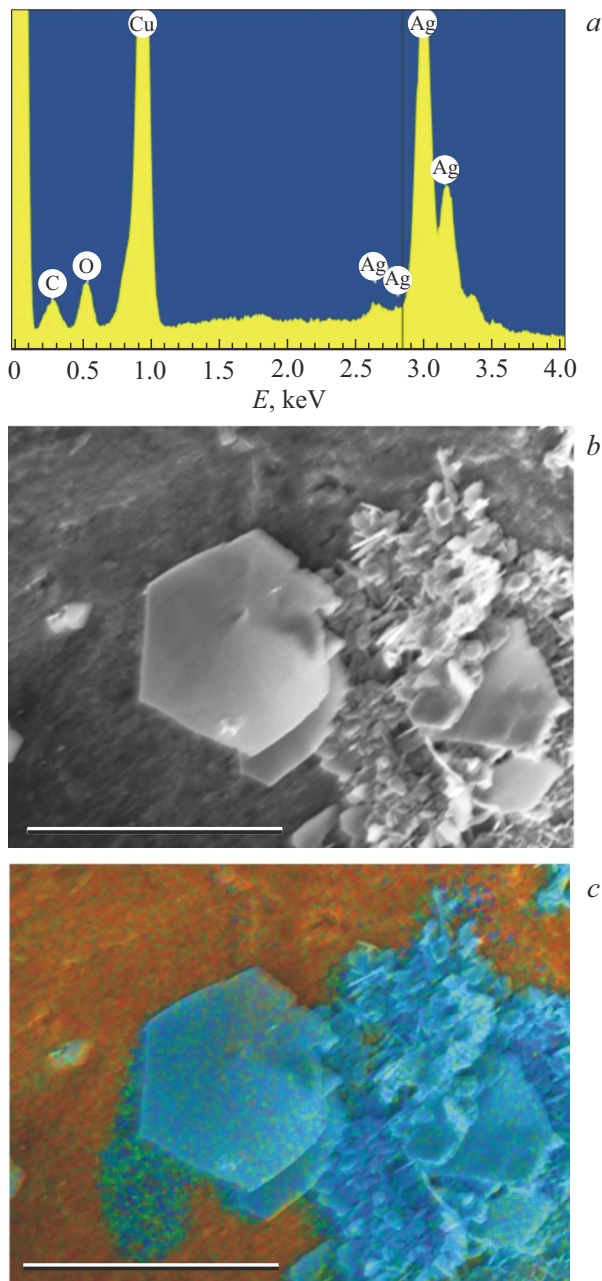


Рис. 2. *a* — энергодисперсионный спектр серебряного слоя на медной подложке. Продолжительность реакции равна 4 s; *b* — СЭМ-изображение анализируемой области; *c* — EDX карта данной области. Серебро — голубой цвет, медь — коричневый цвет. Масштаб равен $1\ \mu\text{m}$.

от которого отделяются „ветви“ длиной 300–800 нм. На „ветвях“, в свою очередь, расположены „иглы“. Длина „игл“ достигает 200 нм, а их толщина составляет 15–20 нм. На этих „иглах“ расположены „иглы“ меньшего размера: длиной 20–25 нм и толщиной 10–15 нм (рис. 6, *b*).

Одной из характеристик фрактальных микродендритов является их фрактальная размерность. Оценим фрактальную размерность микродендрита, показанного на

рис. 6. Для такого микродендрита может быть введена фрактальная размерность для микромасштаба и для наномасштаба. Согласно [19] фрактальная размерность

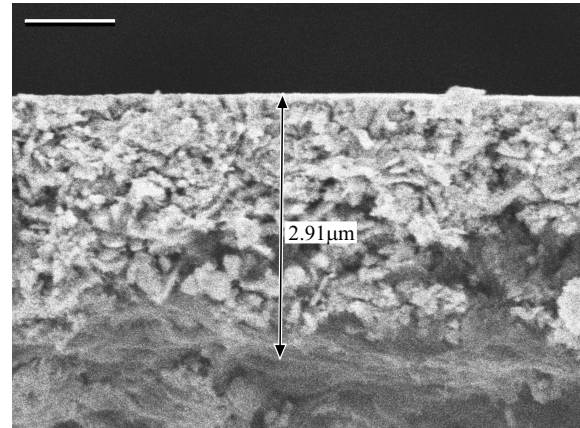


Рис. 3. СЭМ-изображение поперечного сечения серебряного слоя на медной подложке. Длительность реакции равна 2 min. Масштаб равен $1\ \mu\text{m}$.

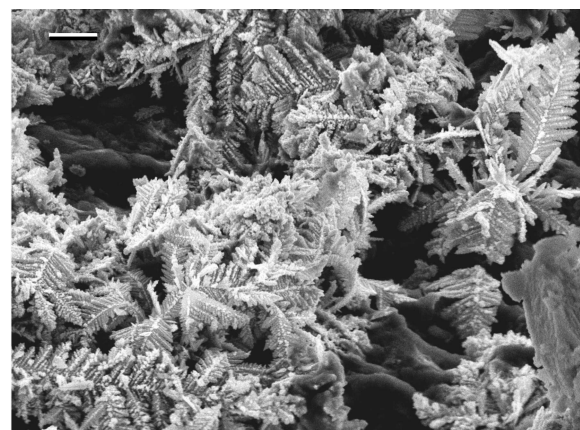


Рис. 4. СЭМ-изображение медного слоя на подложке из железа. Длительность реакции равна 4 s. Масштаб равен $1\ \mu\text{m}$.

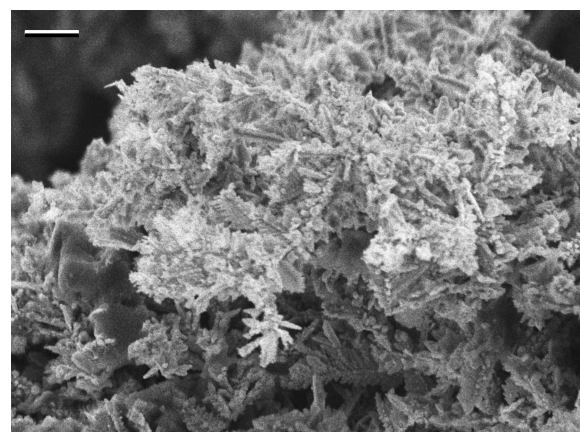


Рис. 5. СЭМ-изображение медного слоя на пленке олова. Длительность реакции равна 10 s. Масштаб равен $1\ \mu\text{m}$.

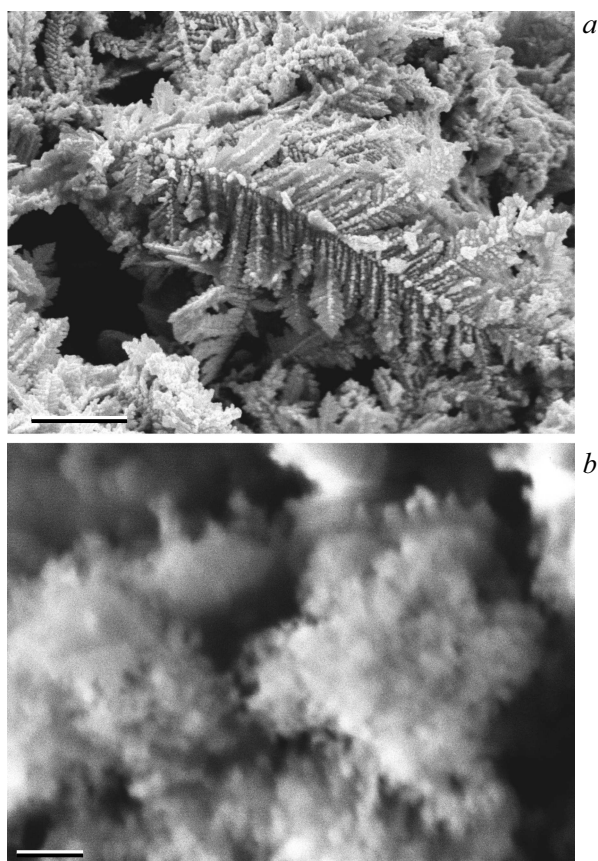


Рис. 6. СЭМ-изображение медного микродендрита (*a*) и нанодендритов (*b*). Длительность реакции равна 4 с; *a* — масштаб равен 1 μm ; *b* — масштаб равен 100 nm.

кластера D может быть определена из выражения

$$N = \rho \left(\frac{R}{R_0} \right)^D.$$

Здесь R — средний размер кластера, R_0 — средние размеры мономеров, которые образуют кластер, N — число мономеров в кластере, ρ — безразмерный параметр ($\rho \sim 1$), который может интерпретироваться как плотность фрактала. Оценка дает $D = 2.01$ для микро-масштаба и $D = 1.6$ для наномасштаба.

Причиной формирования двух типов металлических структур, гексагональных кристаллов и дендритов, является следующее. На начальной стадии реакции, когда у подложки концентрация металлических ионов в растворе высока, материала оказывается достаточно для формирования сплошного кристалла. Но при этом происходит быстрое обеднение ионами тонкого слоя раствора вблизи подложки. Так как продолжительность реакций мала и составляет несколько секунд, то ионы металла не успевают переместиться за счет диффузии из объема раствора в тонкий реакционный слой. Это приводит к изменению условий протекания реакции и механизма формирования кристаллов. Механизмы формирования и роста фрактального ансамбля наночастиц в форме

дендрита существенно зависят от метода и условий его синтеза. Для описания этих процессов, как правило, используют агрегационные модели наночастица-кластер [19–23]. Наиболее часто в качестве механизмов ассоциации используют ограниченную диффузией агрегацию и баллистическую агрегацию. В нашем случае в процессе формирования и роста фрактального микродендрита могут принимать участие оба механизма.

4. Заключение

Эксперименты показали, что микро- и нанопористые слои из серебра и меди могут быть синтезированы с использованием реакции замещения. На начальной стадии синтеза серебряных слоев формируются серебряные кристаллические пластины гексагональной формы. При продолжении реакции на них формируются серебряные микродендриты. В случае медных слоев микродендриты возникают сразу. При увеличении длительности реакции происходит уплотнение нанопористых слоев. Достоинством описанного метода синтеза нанопористых слоев является то, он проходит с использованием одноступенчатой реакции, относительно недорогих реактивов и не требует сложного оборудования. Другим достоинством метода является возможность создания нанопористых слоев на подложках большого размера. Этот подход может быть весьма привлекательным для использования нанопористых металлических слоев в технологии фотокаталитического разложения воды.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00559).

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования Федерального центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки России.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.K. Stolarczyk, S. Bhattacharyya, L. Polavarapu, J. Feldmann. *ACS Catalysis* **8**, 3602 (2018). DOI: 10.1021/ACSCATAL.8B00791
- [2] Z. Han, F. Qiu, R. Eisenberg, P.L. Holland, T.D. Krauss. *Science* **338**, 1321 (2012). DOI: 10.1126/science.1227775
- [3] Y. Ben-Shahar, F. Scotognella, I. Kriegel, L. Moretti, G. Cerullo, E. Rabani, U. Banin. *Nature Commun.* **7**, 10413 (2016). DOI: 10.1038/ncomms10413
- [4] K. Wu, T. Lian. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 3781 (2016). DOI: 10.1039/C5CS00472A

- [5] A. Koya, X. Zhu, N. Ohannesian, A.A. Yanik, A. Alabastri, R. Zaccaria, R. Krahne, W.-C. Shih, D. Garoli. *ACS Nano* **15**, 6038 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.0c10945
- [6] X.Y. Lang, L.Y. Chen, P.F. Guan, T. Fujita, M.W. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 213109 (2009). DOI: 10.1063/1.3143628
- [7] Y. Jia, J.D. Ryckman, P.N. Ciesielski, C.A. Escobar, G.K. Jennings, S.M. Weiss. *Nanotechnol.* **22**, 295302 (2011). DOI: 10.1088/0957-4484/22/29/295302
- [8] H. Qiu, Z. Zhang, X. Huang, Y. Qu. *Chem. Phys. Chem.* **12**, 2118 (2011). DOI: 10.1002/cphc.201100205
- [9] C. Ma, M.J. Trujillo, J.P. Camden. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 23978 (2016). DOI: 10.1021/acsami.6b08191
- [10] R. Jiang, W. Xu, Y. Wang, S. Yu. *New J. Chem.* **42**, 17750 (2018). DOI: 10.1039/C8NJ04060E
- [11] A.S. Pshenova, A.I. Sidorov, T.V. Antropova, A.V. Nashchekin. *Plasmonics* **14**, 125 (2019) DOI: 10.1007/s11468-018-0784-5
- [12] V.V. Strelchuk, O.F. Kolomys, B.O. Golichenko, M.I. Boyko, E.B. Kaganovich, I.M. Krishchenko, S.O. Kravchenko, O.S. Lytvyn, E.G. Manoilov, I.M. Nasieka. *Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr.* **18**, 46 (2015). DOI: 10.15407/spqeo18.01.046
- [13] M.I. Stockman. *Electromagnetic theory of SERS*. In: *Surface-enhanced Raman scattering / Eds K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp*. Springer, N.Y. (2006). 19 p.
- [14] F.E. Komissarenko, I.S. Mukhin, A.O. Golubok, N.V. Nikonov, M.A. Prosnikov, A.I. Sidorov. *J. MicroNanolithogr. MEMS MOEMS* **15**, 013502 (2016). DOI: 10.1117/1.JMM.15.1.013502
- [15] S. Choi, R.M. Dickson, J. Yu. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1867 (2012). DOI: 10.1039/C1CS15226B
- [16] M.M.P. Arnob, C. Artur, I. Misbah, S. Mubeen, W.-C. Shih. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 13499 (2019). DOI: 10.1021/acsami.8b19914
- [17] Z. Shen, D.M. O'Carroll. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 3302 (2015). DOI: 10.1002/adfm.201500456
- [18] R. Ron, E. Haleva, A. Salomon. *Adv. Mater.* **30**, 1706755 (2018). DOI: 10.1002/adma.201706755
- [19] J. Feder. *Fractals*. Plenum Press, Springer, Boston (1988). 284 p.
- [20] В.М. Самсонов, Ю.В. Кузнецова, Е.В. Дьякова. *ЖТФ* **86**, 2, 71 (2016).
- [21] Б.М. Смирнов. *УФН* **149**, 2, 177 (1986). DOI: 10.3367/UFNr.0149.198606a.0177
- [22] R. Jullien. *Commun. Condens. Mater. Phys. B* **13**, 177 (1987).
- [23] T.A. Witten, L.M. Sander. *Phys. Rev. B* **27**, 5686 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevB.27.5686

Редактор К.В. Емцев