

电化学沉积自组织生成的多晶银枝

吴 喆, 柳建龙, 陈 涛, 朱锦峰, 刘兴翀

(电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

【摘要】用独特的电化学沉积的方法,在硝酸银和磷酸的混合溶液中进行电化学沉积,在未经特殊修饰的固体衬底上自组织得到了多晶银枝。该电化学沉积物具有指状形貌,由大量片状小颗粒组成。能量散射谱(EDX)证明了沉积物的成分是银。用高分辨透射电镜(HRTEM)分析了组成多晶银枝的片状小晶粒的结晶性,并研究了磷酸在生成片状银颗粒的过程中可能起到的作用。

关键词 电化学沉积; 磷酸; 多晶; 自组织; 沉积银

中图分类号 O64

文献标识码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2011.02.032

Self-Assembled Poly-Crystalline Silver Filaments by Electrodeposition

WU Zhe, LIU Jian-long, CHEN Tao, ZHU Jin-feng, and LIU Xing-chong

(School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract In this paper, we report that silver filaments are self-assembly obtained on solid substrate with a unique method of electrodeposition through mixed solution of AgNO_3 and H_3PO_4 . The electrodeposits have finger-like morphology and are composed of large quantity of small flakes. The result of energy dispersive spectrometer (EDS) demonstrates that deposits are silver. The crystal information of silver flake is analyzed with a high-resolution transmission electron microscope (HRTEM). The mechanism of phosphoric acids in the process of silver flakes electrodeposition is also discussed.

Key words electrodeposition; phosphoric acids; polycrystals; selfassembly; silver deposits

银在可见光区具有优越的光电性能。亚波长金属结构的光学性质在光致发光、光刻掩膜、化学以及生物传感器等方面具有很大的潜在应用价值。亚波长光学与等离激元学已经成为一个迅速发展的研究领域^[1-9],吸引了很多研究者的关注。

本文采用 AgNO_3 溶液作为电解液,在超薄液层的电化学沉积系统中,运用电化学沉积的方法在固体衬底上自组织生成不同形貌的银结构,包括具有平坦表面的银枝晶、多缝银膜、银珠链、类分形银枝等,结晶度都很高,是单晶或孪晶^[10]。文献[11-12]研究了对银的电化学沉积,在电解质溶液中加入少量磷酸作为添加剂,通过改变浓度和电压可以得到较均匀的由片状颗粒组成的银膜,或是片状颗粒聚集成团簇。磷酸作为添加剂参与了反应,降低了交换电流密度,改变了沉积物形态。所以,本文尝试在电化学沉积时的电解质溶液中加入磷酸作为添加剂,使用超薄液层的电化学沉积系统,在无修饰的固体衬底上得到了由纳米颗粒组成的多晶银枝结

构。这些多晶银枝可以很好地附着在固体衬底上,改变生长条件可以有效地控制沉积物形貌。多晶银枝的分叉率低,再采用振荡电流电压生长,可以形成大面积的周期银线结构。

1 实验装置和实验方法

本文采用一种独特的电化学沉积方法,在超薄液层中进行电化学生长,有效地抑制了电化学沉积过程中电解液的对流,可以在固体衬底上得到自组织的金属结构。实验装置如图1所示。图中,①为盖玻片,②为固体衬底,③为阴极,④为阳极,⑤为结成的单晶冰,⑥为冰和玻片间的超薄液层,⑦为Peltier元件,⑧为带玻璃窗的恒温腔顶盖,⑨为橡胶O形密封环,⑩为恒温腔。

在实验中采用平行银丝电极(直径为0.5 mm),玻片衬底除常规清洗外,未经任何修饰;在0.05 ml的 AgNO_3 溶液里加入0.6 g/L的磷酸,配制成混合溶液。磷酸水解产生 H^+ 和 H_2PO_4^- ,而混合溶液中的 H^+

收稿日期: 2009-08-07; 修回日期: 2009-11-20

基金项目: 教育部博士点基金(200806140007)

作者简介: 吴 喆(1981-),女,博士,主要从事真空电子学方面的研究。

和 NO_3^- 会抑制难溶的磷酸银的沉淀。该混合溶液是澄清透明的,可以作为电化学沉积的电解液。电化学沉积的实验系统和实验方法及详细的实验过程与文献[14-17]报道的工作相似。通过降温过程,形成单晶冰,在冰、平行电极以及衬底间形成超薄液层。在两电极加恒定电压,银的电化学沉积就发生在超薄液层中。

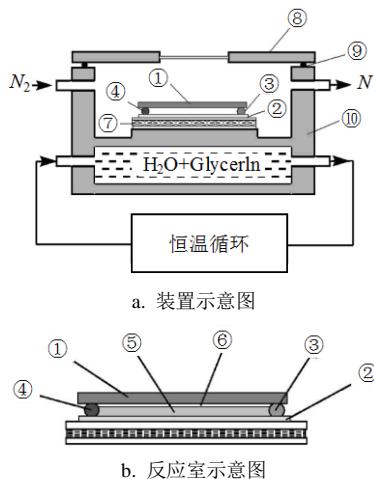


图1 实验装置

本文采用场发射的扫描电子显微镜(FESEM)(LEO-1530VP)表征电化学沉积自组织生成的银枝形貌;使用能量散射谱(EDS EDAX)确定电化学沉积的银枝元素组成;使用酒精将银枝从固体衬底上冲下,通过分散,再滴到铜网上,制备成透射电子显微镜(TEM)样品。并对分散后得到的单个小颗粒做高分辨透射电镜(HRTEM)表征。

2 实验结果和讨论

2.1 对形貌的影响

本文采用0.05 mm直径的银丝电极、0.05mol/L AgNO_3 和 H_3PO_4 的混合溶液。在 $-4\text{ }^\circ\text{C}$ 生长温度和1.0 V偏压条件下,采用电化学沉积方法在固体衬底上自组织得到银枝样品,如图2所示。从图2a中可看到,银枝的分叉率较低,沉积样品的面积较大,且相对均匀,图中的标尺为20 μm 。图2b显示银枝的生长最前端出现了完整的扇形界面,标尺为10 μm 。各处银枝均稳定生长,银枝的表面形貌具有自相似性。图2c是对图2a的银枝放大后得到的扫描电子显微镜(SEM)图像,标尺为2 μm 。由图2c可以清楚地看到,银枝表面由片状小晶粒构成,其厚度约为几十纳米。下层的片状小晶粒是平铺着的,而银枝表面的小晶粒竖立着。

图2b清楚地显示,在多晶银枝的表面出现了同步的周期起伏。在铜的电化学沉积中,铜枝的表面

也能观察到周期性的起伏,空间周期与生长电流或电压的振荡吻合很好^[14-16]。在多晶银枝表面的周期起伏应该也是由于生长中的电流或电压振荡造成的。在硝酸银溶液中加入磷酸进行超薄液层电化学的过程,仍有待详细的电流或电压振荡信号分析。

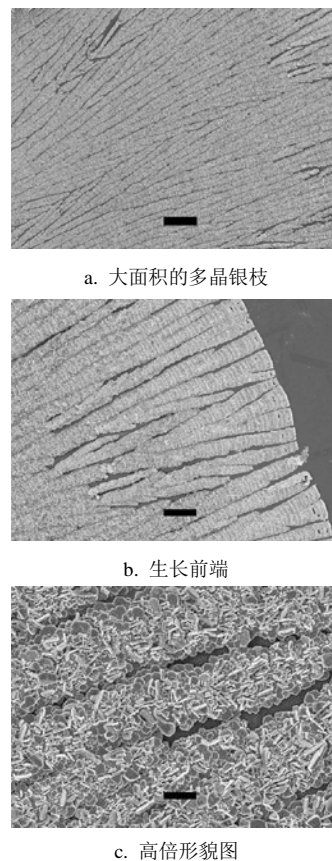


图2 多晶银枝的形貌

文献[18-19]报道了在非二元电解质溶液($\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$)中观测到指状的沉积物形态和指状形态向分形形态的转变。本文运用独特的超薄液层的电化学沉积系统,同样也可以生长出具有指状形态的银枝。在恒定生长电压为2.0 V时得到的指状形态的多晶银枝的形貌如图3所示。在玻璃衬底上生长的指状结构银枝的SEM图像如图3a所示,标尺为2 μm 。从图3a可看出,银枝紧贴着玻璃衬底生长,银枝前端呈圆弧状;指状银枝上的分叉处保持了指状形态。指状前端的SEM图像如图3b所示,标尺为500 μm 。由图3b可看出,银枝表面有许多小晶粒,具有三角形或类似六边形的表面,平铺着组成银枝。具有指状形态的银枝附近的玻璃衬底上有许多绒毛状物质。本文采用的玻璃衬底在进行电化学沉积前均经过常规清洗,电化学沉积结束后也用去离子水冲洗。可能是在玻璃衬底滴上电解液到电化学沉积过程完成之前的时间里,形成了SEM图像上出现的绒毛状物质。

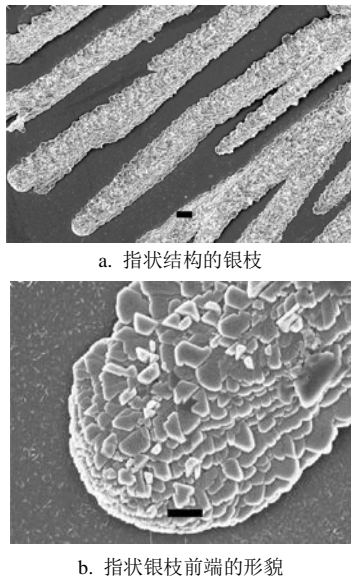


图3 指状结构的多晶银枝的形貌

2.2 EDX结果

为了不引入氧元素的影响, 本文采用硅片作为衬底, 在硝酸银和磷酸的混合溶液的超薄层中, 用电化学沉积的方法生长出了多晶银枝。对多晶银枝样品进行EDX分析的结果如图4所示。图4b对应着图4a中银枝上得到的能谱结果, 图4c对应着图4b中硅片上的能谱结果。图4b的能谱结果表明, 多晶银枝上不含氧元素, 由单一的银元素组成, 证明电化学沉积的多晶银枝由单质银组成, 不含银的氧化物。

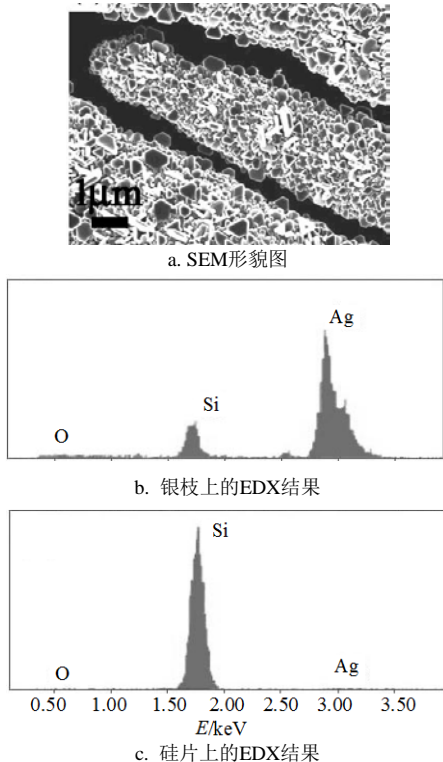


图4 硅片衬底上的多晶银枝的EDX分析

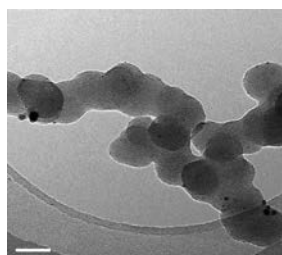
本文采用的硝酸银溶液是用分析纯硝酸银和去离子水配制, 没有加入任何其他的添加剂。运用该化学沉积方法, 得到的都是单孪晶的银结构。溶液中的 H_2PO_4^- 离子极大地影响了电化学沉积过程, 电化学沉积后在固体衬底上自组织生成了多晶银枝。对比多晶银枝和单孪晶银枝, 溶液中加入磷酸后, 生成的银枝是多晶的, 说明沉积银的成核率大大增加。在稳定的生长中, 若各生长面的生长速度一样, 应该会生成球形的晶粒。在水溶液生长中, 生长出的银晶体应尽可能露出表面能低的 $\{111\}$ 面; 在驱动力很小的情况下, 应接近银(面心立方晶体)的平衡形状(8个 $\{111\}$ 面构成的正八面体)。本文采用硝酸银和磷酸混合溶液作为电解液, 得到的多晶银枝由片状晶粒组成, 片状的形貌和银晶体的平衡形状相差很大。这应该也是混合溶液中的 H_2PO_4^- 离子的作用, 包裹了某些面, 而让另一些面迅速生长, 最终形成片状晶粒。

在图3c上观察到玻璃衬底上出现了绒毛状物质。由于EDX分辨率的限制, 本文并没有在硅片衬底的能谱分析中得到确定的结果。这些绒毛的成分还没有确定, 它们可能是银的小晶核。在电解液中加入磷酸后, H_2PO_4^- 离子导致的高成核率使玻片上处处产生银的小晶核。当在平行电极两端加恒电压时进行生长时, 银枝在超薄层中沿电场方向从阴极生长。玻璃衬底上的绒毛状银可吸附溶液中的银原子, 作为电结晶过程中的晶核长大。衬底上的多核长大, 进而形成了多晶银枝。

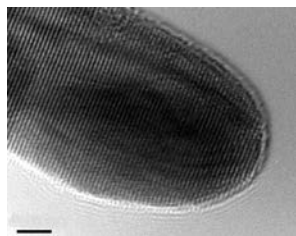
2.3 HRTEM结果

本文对构成多晶银枝的片状银颗粒进行了高分辨透射电镜(HRTEM)的表征。首先用酒精将多晶银枝冲到小试管中, 再用超声仪将试管中的银颗粒分散在酒精中。将银颗粒和酒精的混合液滴到微栅铜网上, 酒精挥发后制成HRTEM表征所要求的样品。

铜网上的片状银颗粒的电子显微图像如图5a所示, 标尺为50 nm。从图中可以看到, 多晶银枝已经被打散, 片状银颗粒分离较好。片状银颗粒的直径约为50~100 nm。其中的一个片状银颗粒的高分辨透射电镜(HRTEM)图像如图5b所示, 标尺为2 nm。测得表面的原子的晶面间距为0.242 nm, 是 $\{111\}$ 面。生长方向最可能是垂直于 $\{111\}$ 面的 $\langle 101 \rangle$ 或 $\langle 211 \rangle$ 。银是面心立方晶体, $\{111\}$ 面是能量最低的光滑的奇异面。HRTEM结果和沉积银的形貌表征都证明, 片状银颗粒的表面是 $\{111\}$ 面, 与银晶体的晶化匹配。



a. 片状银晶粒



b. 单片银晶粒的HRTEM

图5 片状银晶粒的HRTEM图像

根据以上的HRTEM的结果可知,在电化学沉积过程中, H_2PO_4^- 离子会包裹银的{111}面,使垂直于{111}面的{101}面或{11-2}面迅速生长,最终形成较大面积的{111}表面,成为片状银颗粒。

3 结论

本文介绍了在硝酸银溶液中加入少量磷酸作为电解液,采用电化学沉积的方法,可以在固体衬底上生长出多晶银枝。在电解质溶液中加入磷酸作为添加剂,对电化学沉积过程以及对沉积物的影响很大,主要体现在增加成核率和形成表面为{111}面的片状颗粒两个方面。

参考文献

- [1] BARNES W L, DEREUX A, EBBESEN T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*, 2003, 424: 824-830.
- [2] GENET C, EBBESEN T W. Light in tiny holes[J]. *Nature*, 2007, 445: 39-46.
- [3] STARK P R, HALLECK A, LARSON E. Short order nanohole arrays in metals for highly multiplexed biosensor technology[J]. *Methods*, 2005, 37: 37-47.
- [4] RINDZEVICIUS T, ALAVERDYAN Y, DAHLIN A, et al. Plasmonic sensing characteristics of single nanometric holes[J]. *Nano Lett*, 2005, 5: 2335-2339.
- [5] BROLO A G, KWOK S C, MOFFITT M G. Enhanced fluorescence from arrays of nanoholes in a gold film[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14936-14941.

- [6] LIU Y, BISHOP J, WILLIAMS L, et al. Biosensing based upon molecular confinement in metallic nanocavity arrays[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15: 1368-1374.
- [7] BROLO A G, GORDON R, LEATHEM B, et al. Plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films[J]. *Langmuir*, 2004, 20: 4813-4815.
- [8] SRITURAVANICH W, FANG N, SUN C, et al. Plasmonic nanolithography[J]. *Nano Lett*, 2004, 4: 1085-1088.
- [9] SHAO D B, CHE S C. Surface-plasmon-assisted nanoscale photolithography by polarized light[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 253107.
- [10] WU Z, BAO Y J, YU G W, et al. Characterization of periodically nanostructured copper filaments self-organized by electrodeposition[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2006, 18: 5425-5434.
- [11] DIMITROY A T, JORDANOV S H, POPOV K I, et al. Electrodeposition of Ag from nitrate solutions: Part I, effect of phosphate ions on morphology[J]. *J Appl Electrochem*, 1998, 28: 791-796.
- [12] POPOV K I, PAVLOVIC M G, GRGUR B N. Electrodeposition of silver from nitrate solution: Part II. mechanism of the effect of phosphate ions[J]. *J Appl Electrochem*, 1998, 28: 797-801.
- [13] DITLBACHER H, HOHENAU A, WAGNER D, et al. Silver nanowires as surface plasmon resonators[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 257403.
- [14] ZHONG S, WANG M, YIN X B, et al. Nanostructured copper filaments in electrochemical deposition[J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 3827-3830.
- [15] ZHONG S, WANG Y, WANG M, et al. Formation of nanostructured copper filaments in electrochemical deposition[J]. *Phys Rev E*, 2003, 67: 061601.
- [16] WANG Y, CAO Y, WANG M, et al. Spontaneous formation of periodic nanostructured film by electrodeposition: Experimental observations and modeling[J]. *Phys Rev E*, 2004, 69: 021607.
- [17] YU G W, WANG J L, LIU D, et al. The formation of patterns of electrochemical deposits in an ultra-thin layer of CuSO_4 solution[J]. *J Electroanal Chem*, 2007, 611: 169-174.
- [18] LOPEZ-SALVANS M Q, TRIGUEROS P P, VALLMITJANA S, et al. Fingerlike aggregates in thin-layer electrodeposition[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 4062-4065.
- [19] LOPEZ-SALVANS M Q, SAGUES F, CLARET J, et al. Further insights on dynamic morphological transitions in quasi-two-dimensional electrodeposition[J]. *Phys Rev E*, 1997, 56: 6869-6876.

编辑 黄 莘