

# ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF GOLD NANORODS FOR ELECTRODE SURFACE MODIFICATION

**Matej Dzuro**

Master Degree Programme (1), FEEC BUT

E-mail: xdzuro01@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Jana Drbohlavová

E-mail: drbohla@feec.vutbr.cz

**Abstract:** This work deals with the preparation of nanostructured electrode surface by nonlithographic method, mainly by using anodized aluminium oxide template. This easy, cheap and rapid approach provides homogenous and highly ordered distribution of nanostructures on the solid substrate. The aim of this work is focused on the impact of conditions during the electrochemical deposition on the final physical properties of gold nanorods used as electrode for electro-impedance spectroscopy.

**Keywords:** Nanostructure, electrode, anodization, template, anodized aluminium oxide

## 1. ÚVOD

Oblasť nanotechnológií je rýchlo rozvíjajúcim sa vedeckým odvetvím. Vďaka svojim unikátnym fyzikálnym vlastnostiam sú nanomateriály obsahom nespočetných výskumov v ich využití v optoelektronike, mikroelektronických zariadeniach a hlavne v medicíne, kde majú vysoký potenciál v použití ako senzory a biosenzory pri chemickej analýze.

Rýchly, lacný a ľahko reprodukovateľný spôsob vytvorenia nanoštruktúrovaného povrchu na substrátoch predstavujú nelitografické metódy využívajúce periodicky usporiadané šablóny alebo masky (tzv. template based methods). Existuje celý rad materiálov, ktoré sa dajú využiť na tento účel. Jedným z najpoužívanejších materiálov je membrána anodizovaného oxidu hliníka (z anglického anodized aluminium oxide - AAO), ktorá obsahuje hexagonálne usporiadané polia nanopórov. Tieto samo-organizované póry sú tvorené pri starostlivo kontrolovanom procese anodizácie vysoko čistého hliníka v kyslom elektrolyte. Priemer pórov je laditeľný v širokom rozmedzí (od 3 do stoviek nm), čo robí z AAO ideálnu šablónu pre výrobu usporiadaných nanoštruktúrovaných polí. Pri použití tejto šablóny bolo vyvinutých viacero nanoštruktúr ako nanobodky, nanovláčna, nanostĺpiky, nanotrúbky a iné [1, 2].

Cieľom tejto práce je výroba vysoko usporiadaných zlatých tyčínok na tenkej titanovej vrstve, ktoré majú väčšiu aktívnu plochu výslednej elektródy v porovnaní s holou Au elektródou. Táto elektróda potom poskytuje väčšiu odozvu pri elektrochemických analýzach.

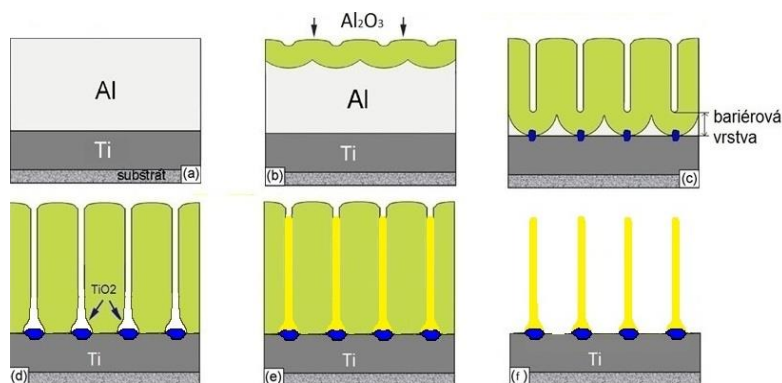
## 2. VÝROBA NANOŠTRUKTÚROVANÝCH POVRCHOV

### 2.1. PRÍPRAVA ŠABLÓNY Z ANODIZOVANÉHO OXIDU HLINÍKA

Šablóna bola pripravená anodizáciou naparenej Al vrstvy (testované hrúbky 100 nm–1 µm) nanesej na naparenej Ti vrstve (testované hrúbky 20–100 nm) na n-dopovanom (dopant antimon) kremíkovom waferi. Ako elektrolyt pre anodizáciu bola použitá 2-molárna a 3-molárna H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri teplotách 22 a 11 °C a anodizačnom napätí 10 a 5 V, respektíve.

Pri procese anodizácie je medzi katódou a tenkou vrstvou hliníku, ktorá slúži ako anóda, vytvorený elektrický obvod. Počas anodizácie sa najprv formuje bariérová vrstva (planar barrier film)

nasledovaná vznikom pórov. To vedie k formovaniu relatívne pravidelnej anodickej vrstvy s pórmí. Táto izolačná vrstva je udržiavaná počas nasledujúceho oxidačného rastu ako zaoblená vrstva oxidu na dne pórov (viď Obrázok 1.c) [1].



**Obrázok 1:** Hlavné kroky pri výrobe Au nanotyčiek; a) Príprava Ti a Al vrstiev na substrát, b) Anodizácia Al vrstvy c) Bariérová vrstva sa dotýka Ti vrstvy, začína anodizácia Ti, d) TiO<sub>2</sub> nanoštruktúry, e) galvanická depozícia Au, f) výsledný produkt - Au nanotyčinky

## 2.2. PRÍPRAVA AU NANOTYČINIEK POMOCOU AAO ŠABLÓNY

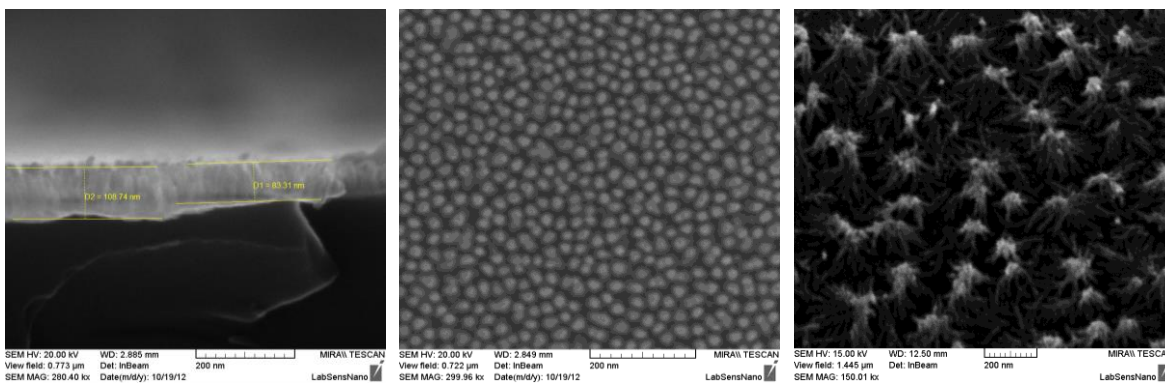
Aby sa dali kontrolovať rozmery a rozmiestnenie Au nanoštruktúr, je k ich výrobe používaná AAO šablóna. Keď je anodizácia Al vrstvy hotová, začína anodická oxidácia Ti vrstvy, kedy vznikajú veľmi malé TiO<sub>2</sub> nanoštruktúry (viď Obrázok 1.d). Prítomnosť Ti vrstvy s TiO<sub>2</sub> nanobodkami je nevyhnutná pre porušenie bariérovej vrstvy a následné otvorenie pórov v AAO šablóne. Pokračujeme galvanickou depozíciou Au, ktorá je obmedzená na oblasť pórov práve vytvorenej AAO vrstvy. Depozícia Au prebehla z vodného roztoku K[Au(CN)<sub>2</sub>] + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> o teplote 60 °C. Použitý bol konštantný prúd veľkosti 5 a 10 mA počas 1–15 s. Vzniká pole zlatých nanotyčiek usporiadaných presne podľa hexagonálnej štruktúry AAO šablóny. Nanotyčinky môžu mať nepravidelnú výšku kvôli mikroporuchám v Al vrstve a nehomogénnemu rozhraniu vrstiev Al a Ti, kde môže prebehnúť nerovnomerná anodizácia a vzniknutá bariéra v podobe TiO<sub>2</sub> štruktúr bude na každom mieste inak veľká. AAO šablóna bola selektívne odleptaná pomocou vodného roztoku H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50 ml/l) a CrO<sub>3</sub> (30 g/l).

## 2.3. FAKTORY PÔSOBIACE NA ROZMERY NANOTYČINIEK A CHARAKTERIZÁCIA ICH VLASTNOSTÍ

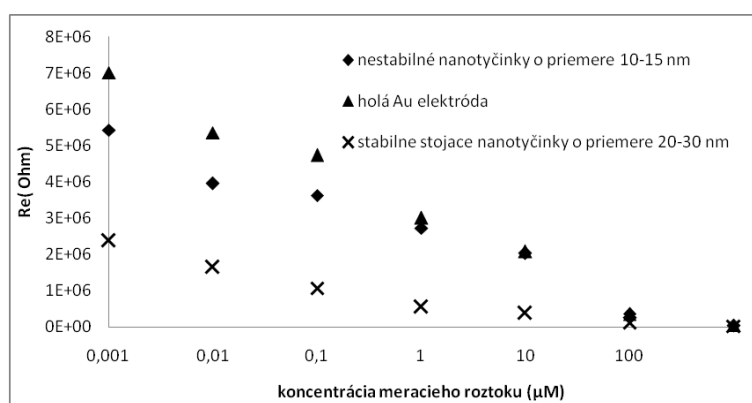
Na výsledné vlastnosti Au nanotyčiek vytvorených pomocou AAO šablóny majú veľký vplyv vlastnosti šablóny ako napríklad priemer a dĺžka pórov a ďalej podmienky pri depozícii Au ako veľkosť prúdu a doba depozície. Boli vytvorené 2 typy AAO šablóny. Prvá s pórmí o priemere 10–15 nm, póry v druhej mali priemer 20–30 nm.

Výška nanotyčiek sa pohybuje v rozmedzí 40–100 nm. Ako ideálne podmienky pri depozícii Au je možné stanoviť veľkosť prúdu 10 mA a dĺžku depozície 2–8 s. Na obrázku 2 je vidieť stabilne stojace nanotyčinky s priemerom 20–30 nm (vľavo a v strede) a nestabilné popadané tyčinky o priemeroch 10–15 nm (vpravo). Charakterizácia vytvorených Au nanotyčiek prebehla pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu Mira II MLU (Tescan Mira).

Z porovnania meraní impedancie vyrobených elektród a holej zlatej elektródy je zrejmé, že širšie stabilné nanotyčinky vykazujú nižšiu impedanciu než zvyšok elektród (Obrázok 3). To je dôsledkom väčšej elektroaktívnej plochy, ktorá reaguje s roztokom. Medzi dlhé tenké nanočastice ionty roztoku neprenikajú ľahko do veľkej hĺbky, takže reagujú len vrcholky nanočastíc. Elektroaktívny povrch je potom veľkosťou blízky holej elektróde.



**Obrázok 2:** Porovnanie Au nanotyčíniek pripravených pomocou oboch typov AAO šablón - na obrázkoch vľavo a v strede v šablóne vytvorenej 2-molárnou  $H_2SO_4$  o teplote  $22\text{ }^\circ C$  a anodizačnom napätí 10 V za použitia prúdu veľkého 10 mA počas 8 sekúnd; na obrázku vpravo v šablóne vytvorenej 3-molárnou  $H_2SO_4$  o teplote  $11\text{ }^\circ C$  a anodizačnom napätí 5 V za použitia prúdu 10 mA počas 4 sekúnd.



**Obrázok 3:** Graf porovnania impedancií vyrobených elektród s nanotyčinkami a holej zlatej elektródy

### 3. ZÁVER

Zlaté nanotyčinky nachádzajú využitie predovšetkým v oblasti medicíny a biológie práve pre svoju schopnosť absorbovať elektromagnetické žiarenie o vlnových dĺžkach blízkyh infračervenému žiareniu. Vlnová dĺžka absorbovaného žiarenia je závislá na ich veľkosti a na pomere ich dĺžky a priemeru (tzv. aspect ratio). Nanotyčinky z tohto výskumu sú pripravované pre využitie v elektrochemických biosenzoroch, konkrétne pre možnosť použitia vodivostného a voltametrického merania v oblasti biosenzorov.

V tejto práci bolo zistené, že stabilita nanotyčíniek závisí od pomeru priemeru a dĺžky týchto štruktúr. Meraním impedancie bolo ďalej zistené, že na možné budúce použitie v senzoch sú vhodnejšie elektródy obsahujúce väčšie a stabilnejšie Au nanotyčinky pre ich menšiu impedanciu a tým pádom schopnosť poskytnutia vyššej odozvy.

### REFERENCIE

- [1] DZURO, M. Příprava nanostruktur s využitím nanoporézní masky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 38 s. Vedúca bakalárskej práce Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D.
- [2] Chik, H.; Xu, J.: Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects.; 2004, Materials Science and Engineering, R 43 pp. 103 - 138.