

单晶硅基体上紫外光诱导生长铜微纳米粒子薄膜

樊莉红, 陈福义, 刘婧, 张金生

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 在室温条件下, 通过紫外光诱导方法在 n 型单晶硅表面成功地生长出长度为 1.66~5.80 μm、宽度为 1.27~2.84 μm、厚度在 0.24~0.73 μm 之间变化的铜微纳米粒子。采用电子显微镜(SEM)观察到单个铜粒子表面光滑, 并出现数个粒子聚集形成 K 或 L 形状的粒子团聚现象。结果表明: 改变溶液组分浓度和光照时间可以对铜微纳米粒子的尺寸和致密度进行有效控制。以浓度为 1×10^{-5} mol/L 罗丹明 6G 作探测分子, 对制备的铜微纳米粒子薄膜的表面增强拉曼散射(SERS)效应进行研究, 证实经过铜微纳米粒子修饰后的单晶硅对其表面吸附分子的拉曼信号确实有增强作用, 这是因为铜粒子的表面等离子体效应能够提高样品表面局域场的电场强度。

关键词: 单晶硅; 光诱导; 微纳米粒子; 铜; 表面增强拉曼散射

中图分类号: TF811

文献标志码: A

UV photoinduced growth of copper micro-nanoparticles film on single-crystalline silicon

FAN Li-hong, CHEN Fu-yi, LIU Jing, ZHANG Jin-sheng

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Copper micro-nanoparticles with edge lengths of 1.66~5.80 μm, width of 1.27~2.84 μm and thicknesses of 0.24~0.73 μm were grown on n-type silicon wafers photoinduced by the UV light at room temperature. The electron microscope characterizations (SEM) indicate that the single copper particle has smooth surfaces and several granules gather together to form different shapes like K and L. The results show that the density and dimensions of the resulting copper micro-nanoparticles can be controlled effectively by tuning the concentration of the solution components and illumination time of the varying reaction conditions. The micro-nano copper particles film from the surface-enhanced Raman scattering (SERS) effect using 1×10^{-5} mol/L Rhodamine 6G as probe molecules reveal that the single-crystalline silicon modified with copper micro-nanoparticles can enhance Raman signals of interesting molecules because the surface-plasmon effects of copper particles can improve the local electric fields of the sample.

Key words: photoinduced; single-crystalline silicon; micro-nanoparticle; copper; surface-enhanced Raman scattering

储币金属(主要指金, 银和铜等)制成的微纳米结构由于具有独特的表面等离子性质, 已被广泛应用于催化化学^[1]、光电子学^[2]、信息存储^[3]、传感^[4]和医疗^[5]等诸多领域。同时, 由于这种独特的表面等离子性质可以有效提高硅薄膜太阳能电池的光收集效率, 降低太阳能电池的成本^[6~7], 所以在近年来, 有关储币金属

微纳米结构的研究也受到越来越多光伏产业工作者的青睐。金属微纳米材料的这种表面等离子性质与金属粒子的表面自由电子的集体振荡密切相关, 它们都强烈地依赖于微纳米粒子的成分、尺寸和形貌等因素^[8~11]。所以, 制备形貌和尺寸可控的金属微纳米粒子成为这一领域研究和发展的一个重要基础。在众多

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50971100, 50671082); 西北工业大学基础研究基金资助项目(NPU-FFR-ZC200931); 凝固技术国家重点实验室自主研究课题(30-TP-2009)

收稿日期: 2011-07-25; 修訂日期: 2013-09-25

通信作者: 陈福义, 教授, 博士; 电话: 029-88492052; E-mail: fuyichen@nwpu.edu.cn

方法中,光诱导方法已被证实能够制备金属微纳米粒子^[12-13]、薄膜^[14]等结构^[15-16]。早在2001年,MIRKIN研究小组^[17]就使用荧光灯照射,在溶液中合成了形貌规则的三角板银纳米粒子;2003年,CALLEGARI等^[18]以荧光灯作为光源,将不同波段的光引入到光诱导反应当中,发现使用较长波长的光制备出的是三角板结构的银纳米粒子,而较短波长的光制备出的是一些具有孪晶结构的纳米粒子,并且在不同波段光制备的粒子的尺寸也有所不同;2007年,YU等^[19]使用高压汞灯作为紫外光源,制备出了以硫化镉为核,纳米银粒子为壳的杂化表面等离子结构。

尽管在过去的研究中,光诱导方法已经取得了很大的进步,人们也通过这种方法获得了一些形貌规则且尺寸可调的微纳米结构材料。但以往的光诱导合成大多使用的是宽带光源^[17-18,20-21],即激发波段范围很宽,导致人们对除光源外的其它实验因素对金属微纳米粒子生长过程的影响只能停留在初步研究阶段,从而使合成的微纳米粒子距离形貌、尺寸均一且可调的目标存在很大差距。所以,高强度、窄带单色光光源的使用对光诱导合成微纳米粒子的研究具有十分重要的意义。

本文作者选取单色波长为365 nm的LED紫外光源作为诱导光源,期望采用光诱导方法在n型单晶硅表面制备出形貌规则、尺寸均一的铜微纳米粒子薄膜。通过改变铜微纳米粒子薄膜制备过程中的实验条件,探索粒子的形核生长机理和生长规律,从而为制备尺寸、形貌可控的铜微纳米粒子薄膜提供理论依据。最后,以罗丹明6G作探测分子,对经过铜微纳米粒子薄膜修饰的单晶硅表面增强拉曼散射(SERS)效应进行初步表征。

1 实验

1.1 铜微纳米粒子薄膜的制备

首先,将n型单晶硅片切割成1 cm×1 cm的小片,用丙酮、无水乙醇和去离子水依次各超声波清洗5 min;将其干燥后浸入抛光液中抛光5 min,抛光液为40%(体积分数)的氢氟酸与少量稀盐酸组成的混合溶液^[22];抛光结束后,用大量去离子水冲洗硅片,并在空气中干燥。然后根据设计的实验方案,将配置好的HF与Cu(NO₃)₂混合溶液导入塑料反应器皿中,并将处理好的硅片正面朝上浸入溶液中,同时开启波长为365 nm的UV紫外光固机(光功率密度为1 400 mW/cm²,光斑直径为5 mm),将光斑对准硅片表面中

央位置,进行铜微纳米粒子薄膜的制备。

1.2 铜微纳米粒子薄膜的表征

本研究中的SEM图均使用JSM-6390A扫描电子显微镜扫描获得;XRD谱是使用X-Pert-PRO型X射线衍射分析仪对样品进行表面掠射获得;SERS谱使用的是LabRAM HR800拉曼显微镜。用来做SERS评价的样品按如下方法制备:首先将准备好的样品置于浓度为1×10⁻⁵ mol/L的罗丹明6G溶液中浸泡12 h,使罗丹明6G分子在铜粒子薄膜与硅基体表面形成均匀的单分子膜,然后取出样品并干燥。SERS测试时,将波长为632.8 nm的激光束聚焦在样品选择区域上,照射并获得拉曼信号。

2 结果与讨论

2.1 铜微纳米粒子薄膜的生长

在波长为365 nm的紫外光照射下,能够激发出硅中的电子促进Cu²⁺还原成Cu,而失去电子的硅原子可以看成空穴,有很强的氧化性,会迅速从水中夺取氧原子形成二氧化硅,整个反应过程可以表示为



因为Cu²⁺/Cu的标准还原电位(相对标准氢电极(NHE)为0.337 V)高于SiO₂/Si的标准还原电位(相对NHE为-0.857 V),所以上述反应能够持续进行。

图1所示为在硅衬底上制备有铜微纳米粒子薄膜的样品XRD谱。其中,在43.3°、50.5°与74.1°处出

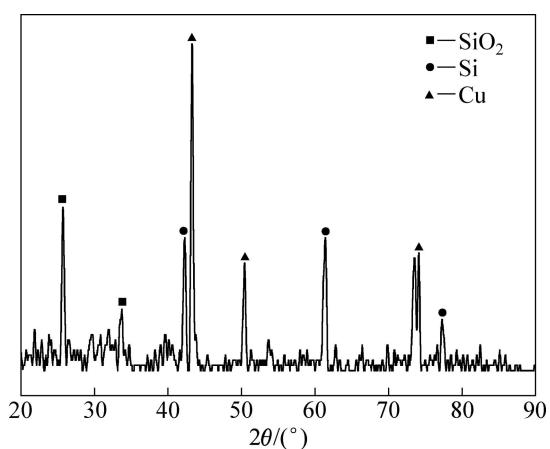


图1 在硅基体表面制备有铜微纳米粒子薄膜的样品XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of sample Cu micro-nanoparticles film prepared on silicon surface

现了金属铜的特征衍射峰, 这表明在 n 型单晶硅表面采用紫外光诱导方法的确可以生长出铜粒子。同时, 在图中还出现了两处二氧化硅的特征衍射峰, 说明在铜微纳米粒子薄膜的制备过程中还伴随有硅基体的氧化反应。

实验发现, 溶液中不含 HF 时, 硅基体表面不发生任何变化, 即不能生长出铜粒子; 而一旦加入 HF, 硅基体表面发生显著变化, 即有铜粒子生成。且当溶液组分浓度和光照时间发生改变时, 形成的铜粒子薄膜微观形貌也会发生明显地变化。所以, 为了探索 HF、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度以及光照时间对铜粒子尺寸和形貌的影响, 本文作者通过分别改变各个影响因素的实验参数, 采用 10 种不同条件制备铜微纳米粒子薄膜。具体实验条件见表 1。

2.2 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对薄膜形貌的影响

图 2 所示为在保持 HF 浓度与光照时间不变的情况下不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度样品的 SEM 像。将图 2(a)~(d) 进行比较发现, 当沉积时间与溶液中 HF 浓度保持不变时, 硅基体表面形成的铜粒子数量随溶液中 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的增大而明显增加, 且粒子尺寸也出现细微增大。如图 2(d) 中的粒子长约 3.14~4.56 μm , 宽约 2.19~2.70 μm , 厚 0.50~0.75 μm 。这表明可以通过改变溶液中 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度来有效控制铜粒子的致

密度。

从图 2 可看出, 采用紫外光诱导方法在 n 型单晶硅表面制备出的铜粒子为薄片状, 单个铜粒子表面光滑, 并且出现数个粒子集聚形成 K 或 L 状, 这说明铜粒子在生长过程中存在团聚现象。同时, 铜粒子在硅基体表面的分布方式也有较大差异, 分别平铺或侧立于基体上。可以认为这是因为受硅基体表面能量起伏

表 1 制备铜微纳米粒子薄膜的不同实验条件

Table 1 Various conditions of preparing Cu micro-nanoparticles flims

Experiment No.	$c(\text{HF})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Time/min
1	0.1	0.05	5
2	0.1	0.1	5
3	0.1	0.25	5
4	0.1	0.5	5
5	0.05	0.1	5
6	0.25	0.1	5
7	0.5	0.1	5
8	0.1	0.1	0.5
9	0.1	0.1	1
10	0.1	0.1	3

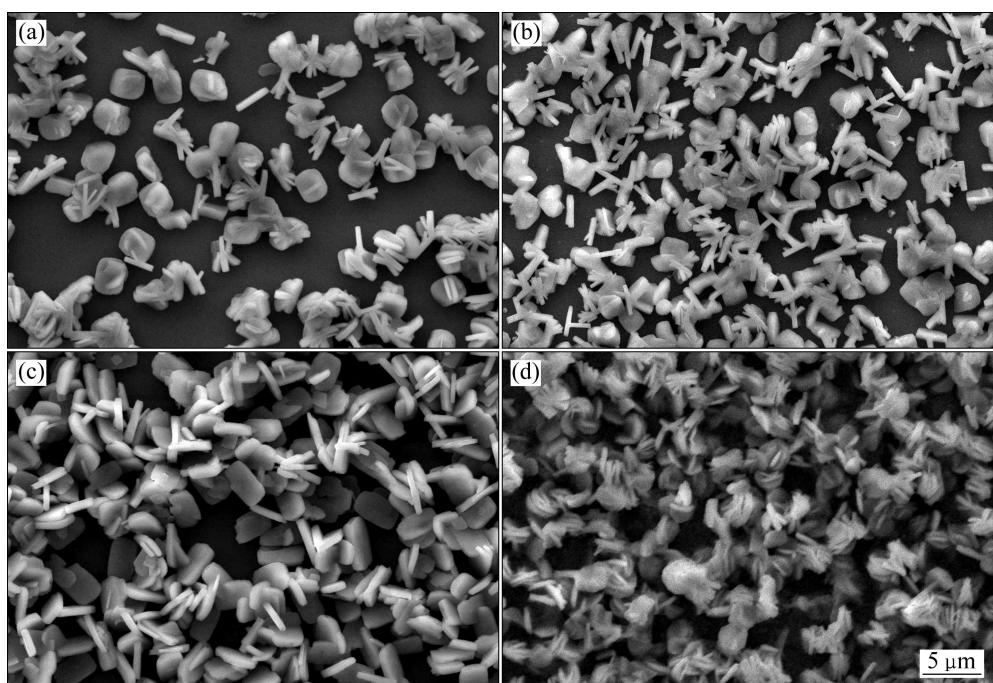


图 2 硅基体表面铜微纳米粒子薄膜的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of Cu micro-nanoparticles flims on silicon surface at different $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ concentrations ($c(\text{HF})=0.1 \text{ mol/L}$, and illumination lasts for 5 min): (a) 0.05 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.25 mol/L; (d) 0.5 mol/L

等因素影响,经紫外光激发出的电子在硅基体表面的分布并不均匀,导致金属铜的形核粒子也随机分布于基体表面。而晶体的择优生长使后来的铜粒子更倾向于在表面能高的晶面生长,所以导致当表面能高的晶面朝上时,便会形成侧立于基体表面的粒子;否则,则形成平铺于基体上的粒子。

2.3 HF 浓度对薄膜形貌的影响

图3所示为在保持光照时间和Cu(NO₃)₂浓度不变的情况下不同HF浓度样品的SEM像。由图3可见,在同一实验条件下形成的铜粒子分布均匀,且随着HF浓度的增大,粒子数量显著增多,尺寸明显减小。如图4(a)中的粒子长约4.76~5.80 μm,宽约2.66~2.84 μm,厚约0.42~0.73 μm;而图4(d)中的粒子长约1.66~1.73 μm,宽约1.27~1.57 μm,厚约0.24~0.46 μm。这说明HF浓度对铜粒子的数量和尺寸均有较大影响,可以通过调整HF浓度来控制铜粒子的数量和尺寸。

在n型单晶硅片表面制备金属粒子薄膜时,晶体结构的周期性被中断,最表面的原子具有高度的不稳定性,表面的悬挂键会夺取周围环境中的氧原子,通过形成氧化层来获得较稳定的表面。虽然硅的禁带宽度仅为1.12 eV,但由于表面硅的活性很高,能够在很短时间内夺取周围环境的氧,从而在单晶硅表面形成禁带宽度较高(8.1 eV)的二氧化硅层,而365 nm光子

能量只有3.4 eV,所以即使光强再高,也无法激发出电子来还原溶液中的金属离子。这也就解释前面提到的只有当溶液中含有HF时,才能在硅基体表面制备出铜粒子这一现象。

加入HF能够刻蚀硅表面的二氧化硅层,使单晶硅在溶液中能够保持一个相对清洁的表面,发生的反应如式(2)所示:



据NIWANO等^[23]报道,与硅原子键合的氢原子并非完全不动,而是与水分子中的氢原子不停地进行互换,在此过程中会产生带负电荷的表面硅原子。反应如式(3)和(4)所示:



由上述分析可知,由于HF的刻蚀作用,使n型单晶硅在溶液中暴露出无氧化层的硅表面,并产生带负电荷的硅原子,并在紫外光照射下,激发出硅中的电子将Cu²⁺还原成Cu,而失去电子的硅原子有很强的氧化性,从水中夺取氧原子形成二氧化硅,然后HF又将进行新一轮的刻蚀,使上述反应得以继续。值得注意的是,对比图3(a)~(d)发现,当HF浓度过低时,因为无法及时刻蚀新产生的二氧化硅层,会导致金属粒子的形核降低,再加上金属原子之间的键能比金属与

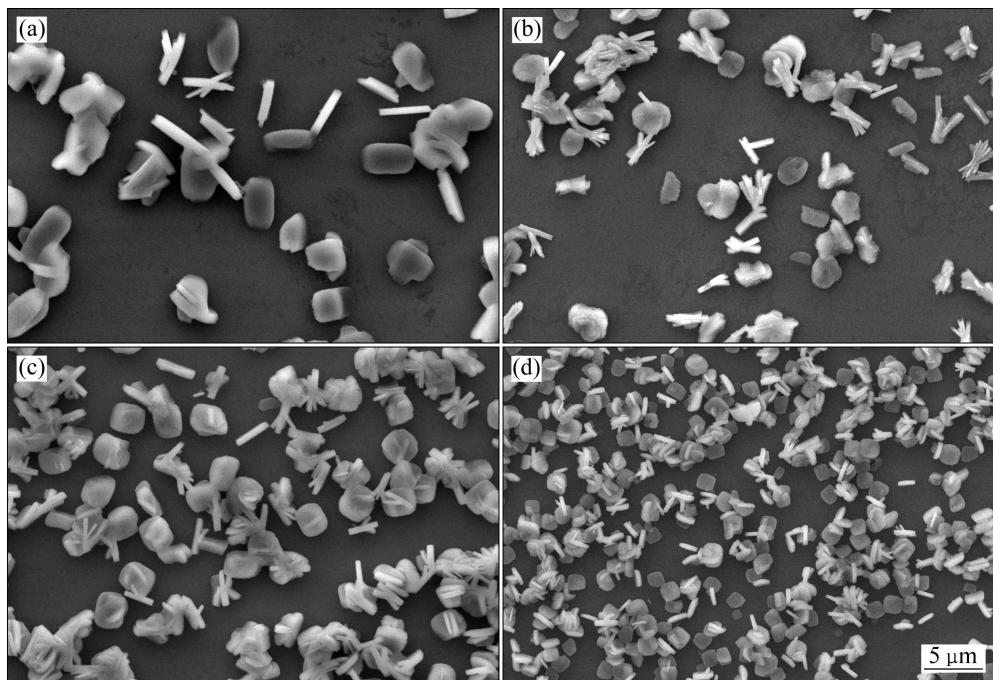


图3 硅基体表面铜微纳米粒子薄膜的SEM像

Fig. 3 SEM images of Cu micro-nanoparticles films on silicon surface at different HF concentrations ($c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)=0.1 \text{ mol/L}$, and illumination lasts for 5 min): (a) 0.05 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.25 mol/L; (d) 0.5 mol/L

半导体间的键能大, 电子将大量聚集于曲率较大的金属颗粒上, 使得更多的金属离子更容易在已形成的粒子表面被还原, 最终只能形成如图 3(a)中所示的大尺寸、低密度的铜粒子。所以, 要在 n 型单晶硅片表面获得致密的铜粒子薄膜, 溶液中就必须有 HF 存在, 且浓度不宜过低。

2.4 光照时间对薄膜形貌的影响

YAE 等^[24]曾报道过: 在无光照时, 使用 HF 和 CuCl₂也可在 n 型硅衬底上得到铜纳米粒子薄膜。所以, 在无光照情况下, 使用 0.1 mol/L HF+0.1 mol/L Cu(NO₃)₂在单晶硅表面生成铜微粒子薄膜, 见图 4。

这是因为在无外加光源的情况下, 硅会与水溶液中的 Cu²⁺发生伽凡尼反应, 并且反应过程与有光照时类似, 即同式(1)。与紫外光诱导相比, 无光照时生成的铜粒子粒径粗大, 并且出现了严重的团聚现象。

图 5 所示为在保持溶液中的 HF、Cu(NO₃)₂浓度一定、光照时间分别为 0.5、1、3 和 5 min 样品的 SEM 像。分别显示了铜粒子生长过程的不同阶段。图 5(a)表明铜粒子的形状在生长初期就已经确定, 在这一时期, 粒子尺寸极不均匀, 大粒子之间存在大量小粒子, 如图 5(a)中的大粒子长约 0.72~2.01 μm, 宽约 0.52~1.97 μm, 厚 0.23~0.54 μm; 随着光照时间的延长(图 5(b)和(c)), 小粒子会逐渐消失, 粒子尺寸逐渐

增大且趋于均匀。最终会形成如图 5(d)所示的尺寸均匀的铜微纳米粒子薄膜, 图 5(d)中的粒子长 2.41~3.12 μm, 宽 1.74~2.15 μm, 厚 0.33~0.67 μm。因此, 铜粒子的尺寸也可以通过调整制备过程中的光照时间来控制。

这种在不同阶段粒子尺寸的不均一性表明, 铜微纳米粒子的形成可能经历了形核与长大两个阶段。首先在形核阶段, 铜离子被还原成铜粒子可能有两种途径, 一是铜离子获得存在于硅基体表面上的电子, 被还原形成新的铜粒子。根据前面的分析, 金属离子更

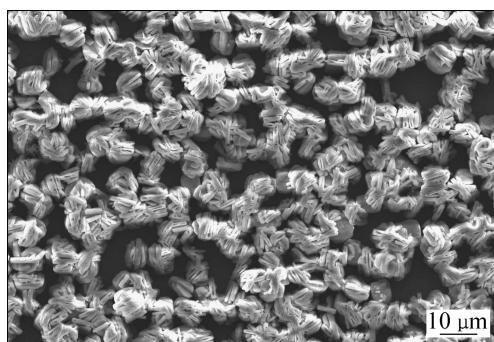


图 4 硅基体表面铜微纳米粒子薄膜的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of Cu micro-nanoparticles films on silicon without illumination (0.1 mol/L HF+0.1 mol/L Cu(NO₃)₂)

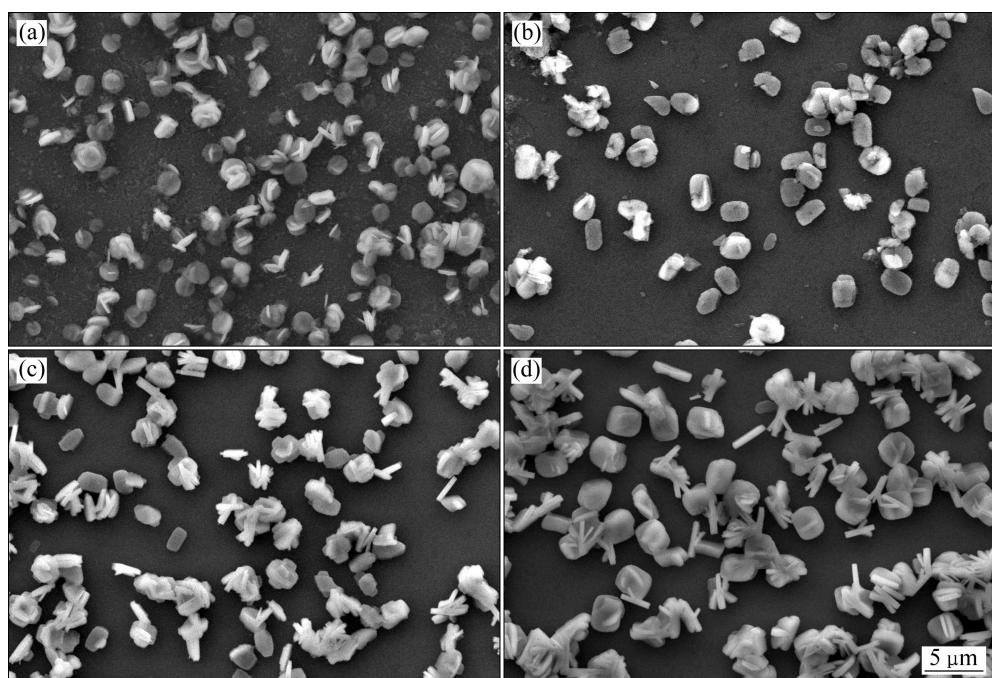


图 5 不同光照时间硅基体表面铜微纳米粒子薄膜的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of Cu micro-nanoparticles films on silicon (0.1 mol/L HF+0.1 mol/L Cu(NO₃)₂) after different illumination times: (a) 0.5 min; (b) 1 min; (c) 3 min; (d) 5 min

容易在已形成的粒子表面被还原,因此可以认为在硅基体表面形成新的铜粒子只存在于形核初期;二是铜离子在已形成的铜粒子表面被还原,并和原有的铜粒子聚合形成原子团。这两种形成途径共同作用下,就会在基体表面形成尺寸差异较大的铜粒子(见图5(a))。而在铜粒子长大过程中,铜粒子的尺寸趋于均一化,这是由于激发电子的在基体上的不均匀分布造成的,主要表现为两方面,即新粒子一方面在金属铜颗粒表面进行形核生长,另一方面在硅基体表面进行形核生长。在铜颗粒表面进行形核生长是因为n型单晶硅相比金属功函数较小,所以当与金属接触时,单晶硅中的电子将向金属转移,并且金属原子之间的键能比金属与半导体间的键能大,导致电子大量聚集于曲率较大的金属颗粒上,并对溶液中的Cu²⁺产生静电吸引,使其吸附到已形成的金属粒子表面并被还原;而在硅基体表面进行形核生长是因为在平坦的硅基体表面也聚集有较多的电荷,也会并对溶液中的Cu²⁺产生静电吸引,从而促使一部分Cu²⁺在硅基体表面形核生成新的铜粒子。与前者相比,后者新形成的铜粒子曲率较大,所以电荷聚集密度较大,对Cu²⁺静电吸引作用较强,粒子长大较快,而随着颗粒长大,曲率变小,电荷聚集将减少,粒子长大将逐渐减缓。所以,新粒子的这种形核生长是随着粒子的曲率变化在相互转换进行的,这种生长机制有利于颗粒尺寸的均匀分布。

2.5 铜微纳米粒子薄膜的SERS表征

在单晶硅表面制备一层铜微纳米粒子薄膜,能够显著增大样品的比表面积,从而提高局域场的电场强度,有利于活性分子拉曼散射强度地提高。本文作者为了研究铜微纳米粒子薄膜的表面拉曼增强效果,使用高荧光分子罗丹明6G作探测分子,测得铜微纳米粒子薄膜修饰前后样品的表面增强拉曼光谱(见图6)。

从图6可以看出,纯单晶硅表面的罗丹明6G分子在522 cm⁻¹产生较强的表面增强拉曼信号。在相同条件下,制备含铜微纳米粒子薄膜的单晶硅样品,拉曼信号的增强并不明显,仅在147和617 cm⁻¹两处位置产生了新的拉曼峰,相比522 cm⁻¹处的拉曼峰,其强度很弱。有铜薄膜覆盖的单晶硅样品产生了较强的背景信号,这是由于铜粒子的表面等离子体效应使样品表面局域场的电场强度提高。并且在样品表面上移动光束,发现产生的拉曼光谱具有相似辐射强度,这反映了铜粒子薄膜具有良好的均匀性。

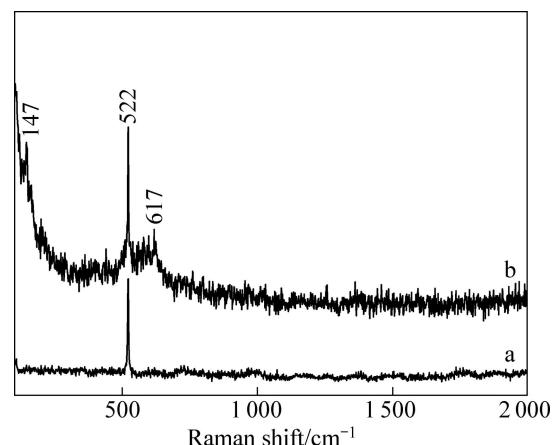


图6 罗丹明6G分子在铜微纳米粒子薄膜上的表面增强拉曼光谱图

Fig. 6 Surface enhanced Raman spectroscopy of Rhodamine 6G molecules on Cu micro-nanoparticles film: (a) n-type silicon; (b) Cu micro-nanoparticles film on silicon surface

3 结论

1) 可以通过调整溶液中Cu(NO₃)₂、HF的浓度大小以及光照时间来有效控制铜薄膜中的铜粒子数量和尺寸。随着溶液中Cu(NO₃)₂浓度的增大,铜粒子数量大幅增加;增大HF浓度,会得到粒子尺寸较小且致密的铜薄膜;而延长光照时间,获得的铜薄膜粒子尺寸较大且均匀。

2) 观察采用不同的光照时间制备铜粒子薄膜,总结出铜薄膜的生长形成过程。发现铜粒子的形成要经历形核与长大两个阶段,铜粒子的形貌在短时间内即可形成,并指出由于激发电子的分布不均,造成新粒子的形核生长会随粒子的曲率变化,在金属铜颗粒和硅基体表面相互转换进行,这种生长机制有利于铜粒子尺寸的均一化。

3) 制备有铜微纳米粒子薄膜的单晶硅样品,虽然对罗丹明6G分子拉曼信号的增强并不明显,但却产生了较强的背景信号,这可能是因为铜粒子的表面等离子体效应提高了样品表面局域场的电场强度。

REFERENCES

- [1] HUGHES M D, XU Yi-jun, JENKINS P, MCMORN P, LANDON P, ENACHE D I, CARLEY A F, ATTARD G A, HUTCHINGS G J, KING F, STITT E H, JOHNSTON P, GRIFFIN K, KIELY C J. Tunable gold catalysts for selective

- hydrocarbon oxidation under mild conditions[J]. *Nature*, 2005, 437: 1132–1135.
- [2] LEE T H, GONZALEZ J I, ZHENG Jie, DICKSON R M. Single-molecule optoelectronics[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(7): 534–541.
- [3] PEYSER L A, VINSON A E, BARTKO A P, DICKSON R M. Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters[J]. *Science*, 2001, 291(5501): 103–106.
- [4] SUN Yu-gang, XIA You-nan. Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(20): 5297–5305.
- [5] O'NEAL D P, HIRSCH L R, HALAS N J, PAYNE J D, WEST J L. Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles[J]. *Cancer Letters*, 2004, 209(2): 171–176.
- [6] PALA R A, WHITE J, BARNARD E, LIU J, BRNGERSMA M L. Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enhancements[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(34): 3504–3509.
- [7] PILLAI S, CATCHPOLE K R, TRUPKE T, GREEN M A. Surface plasmon enhanced silicon solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(9): 093105-1–8.
- [8] EL-SAYED M A. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34(4): 257–264.
- [9] MURPHY C J, JANA N R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 80–82.
- [10] CHEN Jing-yi, WILEY B, LI Zhi-yuan, CAMPBELL D, SAEKI F, CANG Hu, AU L, LEE J, LI Xing-de, XIA You-nan. Gold nanocages: Engineering their structure for biomedical applications[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(1): 2255–2261.
- [11] HU Min, CHEN Jing-yi, LI Zhi-yuan, AU L, HARTLAND G V, LI Xing-de, MARQUEZ M, XIA You-nan. Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(11): 1084–1094.
- [12] NEZHAD M R H, AIZAWA M, PORTER L A Jr, RIBBE A E, BURIAK J M. Synthesis and patterning of gold nanostructures on InP and GaAs via galvanic displacement[J]. *Small*, 2005, 1(11): 1076–1081.
- [13] PENG Kui-qing, YAN Yun-jie, GAO Shang-peng, ZHU Jing. Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(2): 127–132.
- [14] PORTER Jr L A, CH H C, RIBBE A E, BURIAK J M. Controlled electroless deposition of noble metal nanoparticle films on germanium surfaces[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(10): 1067–1071.
- [15] AIZAWA M, COOPER A M, MALAC M, BURIAK J M. Silver nano-inukshuks on germanium[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(5): 815–819.
- [16] LIN Hao-hao, MOCK J, SMITH D, GAO Ting, SAILOR M J. Surface-enhanced raman scattering from silver-plated porous silicon[J]. *The Journal Physical Chemistry B*, 2004, 108(31): 11654–11659.
- [17] JIN Rong-chao, CAO Yun-wei, MIRKIN C A, KELLY K L, SCHATZ G C, ZHENG J G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms[J]. *Science*, 2001, 294(5548): 1901–1903.
- [18] CALLEGARI A, TONTI D, CHERGUI M. Photochemically grown silver nanoparticles with wavelength-controlled size and shape[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(11): 1565–1568.
- [19] YU Feng-bin, CHEN Fu-yi, JIE Wan-qi, WANG Tao. Synthesis of CdS/Ag particles in phosphate glass by UV beam irradiation[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2007, 28(1): 93–98.
- [20] SUN Yu-gang, XIA You-nan. Triangular nanoplates of silver: synthesis, characterization, and use as sacrificial templates for generating triangular nanorings of gold[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15: 695–699.
- [21] MIRANDA O R, AHMADI T S. Effects of intensity and energy of CW UV light on the growth of gold nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(33): 15724–15734.
- [22] CHUNG B C, MARSHALL G A, PEARCE C W, YANDERS K P. The prevention of Si pitting in hydrofluoric acid cleaning by additions of hydrochloric acid[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(2): 652–657.
- [23] NIWANO M, MIURA T, MIYAMOTO N. Hydrogen exchange reaction on hydrogen-terminated (100) Si surface during storage in water[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(2): 659–661.
- [24] YAE S, NASU N, MATSUMOTO K, HAGIHARA T, FUKUMURO N, MATSUDA H. Nucleation behavior in electroless displacement deposition of metals on silicon from hydrofluoric acid solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(1): 35–41.

(编辑 李艳红)