

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

ШЕПІДА МАР'ЯНА ВОЛОДИМИРІВНА



УДК 621.35

**ОСАДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МЕТАЛІВ (Ag, Au, Pd) НА
КРЕМНІЙ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ І ГАЛЬВАНІЧНИМ ЗАМІЩЕННЯМ З
РОЗЧИНІВ DMSO ТА DMF**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник доктор технічних наук, професор
Кунтий Орест Іванович,
Національний університет
“Львівська політехніка”,
професор кафедри хімії і технології
неорганічних речовин.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ведь Марина Віталіївна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри загальної та неорганічної хімії;

кандидат технічних наук, доцент
Косогін Олексій Володимирович,
Національний технічний університет
“Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”,
доцент кафедри технології
електрохімічних виробництв.

Захист відбудеться «27» лютого 2020 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитись в науково-технічній бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розісланий «15» січня 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г.М. Шабанова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електрохімічне осадження наночастинок металів на поверхні кремнію є перспективним напрямом з одержання функціональних наноматеріалів кремній/нанометал. Такі системи застосовують у мікро- та наноелектроніці, сенсоріці, фотоелектроніці, біотехнології та інших.

Функціональні властивості осаджених наночастинок значною мірою залежать від їх геометрії та розподілу по поверхні підкладки. Тому контрольованість їх форми, морфології, густини заповнення на сьогодні є актуальною проблемою оскільки це в подальшому визначає застосування таких структур. Одним із шляхів вирішення такого завдання є пошук найбільш раціонального способу нанесення наночастинок металів, заданої форми та розмірів, на кремнієву підкладку. На сьогодні поширеними є методи електроосадження та гальванічного заміщення, які здійснюють, переважно, у водних розчинах. У такому середовищі, окрім електрохімічних реакцій відновлення металу, проходять побічні процеси. Окрім того, розчини часто є багатокомпонентними, що ускладнює їх корегування та спричиняє забруднення системи Si/MNPs. Усе це обмежує кероване формування морфології осаду. Альтернативним водним розчином є неводне середовище, зокрема органічні апротонні розчинники, яке дає змогу проводити електроосадження за високих катодних потенціалів без побічних процесів, що створює умови для осадження на кремнієву поверхню наночастинок металів заданої геометрії.

У літературі практично відсутні дані про закономірності електрохімічного осадження наноструктурованих металів на кремній у середовищі органічних апротонних розчинників. Враховуючи особливість поверхні такого напівпровідника, зокрема його взаємодію з водою, високу чутливість до контактної корозії, неводне середовище нівелює такі небажані побічні процеси. Тому робота спрямована на дослідження осадження наночастинок металів на кремній за імпульсного режиму електролізу та гальванічним заміщенням в середовищі органічних апротонних розчинників, що є актуальним та перспективним завданням з контрольованого одержання функціональних матеріалів кремній/нанометал для виготовлення наноструктур кремнію та високочутливих сенсорів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічної і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка” у рамках науково-дослідної роботи “Осадження металів на поверхню магнію та алюмінію гальванічним заміщенням” (ДР № 0116U002848) та в межах держбюджетної теми МОН України “Контрольований електрохімічний синтез металевих наночастинок і наноструктурованих матеріалів” (ДР № 0118U000268) у яких здобувач брала участь у виконанні окремих етапів, та НДР “Електрохімічний синтез наноструктурованих біметалевих каталітично активних електродів для паливних елементів” (ДР № 0118U006089), в якій здобувач була відповідальним виконавцем.

Мета і задачі дослідження. *Мета дослідження* – розробка керованого електрохімічного осадження наночастинок металів на поверхню кремнію у середовищі органічних апротонних розчинників для одержання функціональних наноструктур.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати наступні задачі:

- обґрунтувати вибір металів, органічних апротонних розчинників та імпульсного режиму електролізу для нанесення наночастинок металів;
- експериментально встановити раціональні умови електроосадження наноструктур металів – склад електроліту, параметри імпульсного електролізу та його тривалість;
- дослідити залежності геометрії наночастинок металів і морфології осадів від умов електроосадження;
- встановити основні закономірності факторів впливу (склад розчину, температура та тривалість процесу) на формування наночастинок металів на поверхні кремнію методом гальванічного заміщення;
- розробити принципову технологічну схему осаження наночастинок металів (Ag, Au, Pd) на кремній гальванічним заміщенням у середовищі органічних апротонних розчинників;
- встановити залежність наноструктур кремнію, одержаних метал-активним хімічним травленням, від морфології осаджених металів (Ag, Au, Pd).

Об'єкт дослідження – осаження наночастинок металів (Ag, Au, Pd) на кремнієву поверхню імпульсним режимом електролізу та методом гальванічного заміщення в середовищі органічних апротонних розчинників.

Предмет дослідження – закономірності формування наночастинок металів на поверхні кремнію, морфології наноструктурованих осадів металів залежно від умов електролізу та гальванічного заміщення (склад розчину, тривалість та температура процесу, природа розчинника).

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи використано комплекс сучасних фізико-хімічних методів. Для дослідження закономірності одержання наночастинок металів застосовано вольтамперометрію та хронопотенціометрію. Елементний склад наноструктурованих осадів визначали за допомогою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу. Морфологію отриманих наноструктурованих осадів металів досліджено із застосуванням скануючого електронного мікроскопу SEM ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАНУ) та JSM-6060LA зображення відображалися за допомогою цифрової програми SEO-SCAN (Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАНУ, Київ). Теоретичні розрахунки та обробку експериментальних даних здійснено за допомогою програмного забезпечення (IPC-Pro, Inconico Screen Calipers 4.0, OriginPro 8.0) та методом 3D-візуалізації.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що в роботі вперше:

- запропоновано комплексне вирішення питання керованого електрохімічного осаження наноструктурованих металів (Ag, Au, Pd) на кремнієву поверхню у середовищі органічних апротонних розчинників, що дало змогу одержати наноматеріали кремній/нанометал з функціональними властивостями;
- встановлено умови імпульсного режиму електролізу, за яких у середовищі органічних апротонних розчинників на поверхню кремнію осаджуються наночастинки металів (Ag, Au, Pd) та наноструктури на їх основі;

– встановлено закономірності впливу головних параметрів імпульсного режиму електролізу – значення катодного потенціалу, природи та концентрації йонів осаджуваного металу, тривалості процесу на геометрію наночастинок і морфологію наноструктурованого осаду на кремнієвій поверхні. Це стало основою для розроблення процесу осадження наночастинок із заданою геометрією;

– встановлено залежність морфології одержаних наноструктурованих металів (Ag, Au, Pd) та розмірів наночастинок від концентрації йонів відновлюваних металів, тривалості та температури процесу гальванічного заміщення. На основі отриманих даних визначено умови їх керованого формування;

– виявлено вплив геометрії осаджених металевих наночастинок і морфології поверхні кремній/нанометал на процес метал-активованого хімічного травлення (МАХТ) напівпровідника для керованого формування нанопоруватого кремнію та кремнієвих нанодротів.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробленні методу осадження наноструктурованих осадів металів на кремній імпульсним електролізом та гальванічним заміщенням у середовищі органічних апротонних розчинників для одержання наноструктур кремнію (патент України на корисну модель № 135944) та плазмонно-активних поверхонь.

Запропоновано умови електролізу та гальванічного заміщення, за яких здійснюється контрольоване осадження наноструктурованих металів (Ag, Au, Pd) на кремній у середовищі органічних апротонних розчинників.

Обґрунтована й експериментально підтверджена схема одержання нанопоруватого кремнію та кремнієвих нанодротів заданих параметрів методом МАХТ за використання отриманих систем Si/MNPs.

Теоретичні матеріали та результати, отримані під час дисертаційних досліджень, впровадженні у навчальний процес кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національний університет “Львівська політехніка” для підготовки студентів за спеціальністю 161 “Хімічні технології та інженерія” спеціалізація “Технічна електрохімія” в теоретичних та лабораторних заняттях з дисципліни “Електрохімія наноматеріалів”.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати наведені в дисертації, отримані здобувачем особисто, зокрема проведення аналізу науково-технічної літератури, участь у плануванні та проведенні теоретичних та практичних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, проведення досліджень осадження наноструктурованих осадів металів імпульсним електролізом, виявлення основних параметрів впливу на формування наноструктур, встановлення можливості модифікації поверхні кремнію наночастинками металів методом гальванічного заміщення, проведено дослідження одержання наноструктур кремнію методом МАХТ. Обговорення та узагальнення одержаних експериментальних результатів, вибір напрямків практичного застосування, формулювання висновків проводилось здобувачем спільно з науковим керівником д.т.н., професором Кунтим О.І. та к.т.н., Нічкалом С.І.

Енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз та скануюча електронна мікроскопія отриманих осадів проведені із залученням фахівців та обладнання: Фізико-механічного інституту (ФМІ) ім. Г.В. Карпенка НАН України, Інститут

ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України, Інститут хімії нових матеріалів НАН Білорусі (Institute of Chemistry of New Materials of the NAS of Belarus) та кафедра фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Всеукраїнських та Міжнародних науково-технічних конференціях: “Nanotechnology and Nanomaterials” (Львів, 2014, 2019; Чернівці, 2017; Київ, 2018); “Хімічна технологія та інженерія” (Львів, 2017); 7th International young science forum “Litteris et artibus” (Lviv, 2017, 2018); VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2018); “Прикладні аспекти електрохімічного аналізу”, присвячених 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 2018); EastWest Chemistry Conference (Львів, 2018); Conference of young scientists at EastWest Chemistry Conference (Львів, 2018); International meeting Clusters and Nanostructured Materials (CNM-5) (Ужгород, 2018); “Хімія та хімічні технології” (Дніпро, 2019); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, 2019).

Публікації. Основні положення та результати дисертації опубліковано у 22 наукових працях, зокрема таких: 7 статей у закордонних наукових фахових журналах і фахових журналах України, з них 4 в журналах наукометричної бази Scopus – 2 іноземних наукових; 1 патент України на корисну модель; 14 у матеріалах конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі анотації двома мовами, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 132 сторінки; з них 56 рисунків по тексту; 2 таблиці по тексту; список використаних літературних джерел із 147 найменувань на 17 сторінках; 4 додатки на 7 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, показано зв'язок з науковими темами, сформульовано мету і завдання досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі наведено результати критичного аналізу даних наукової й технічної літератури за темою дисертації. Проаналізовано коротку характеристику методів одержання наноструктурованих осадів металів. Розглянуто основні сфери їх застосування. Показано, що осадженні на підкладку наночастинок металів (MNPs) сприяють локальному травленню кремнію методом метал-активованого хімічного травлення для створення масиву нанодротів та плазмонно-активних поверхонь.

На підставі викладеного огляду наукової літератури сформульована мета дисертаційної роботи і завдання, які необхідно вирішити для її досягнення.

У другому розділі наведено характеристику реактивів та матеріалів, методику проведених експериментів, морфології поверхні із зазначеними характеристиками апаратурного оформлення для проведення досліджень; запропоновано схему лабораторної установки; описано методики виконання досліджень.

Поляризаційні вимірювання проводили на потенціостаті IPC-Pro з комп'ютерним програмним забезпеченням. Електрохімічні дослідження виконували з використанням методів стаціонарної, імпульсної та циклічної вольтамперометрії. Наноструктуровані осадки металів осаджували на поверхні кремнію за імпульсного режиму електролізу та методом гальванічного заміщення. Як робочий електрод використовували пластину кремнію, допоміжний електрод – платина, електрод порівняння – хлорид-срібний.

Робочими електролітами для осадження наноструктурованих осадків металів були розчини (2...8)mM H[AuCl₄] + 0,05M Bu₄NCIO₄ у DMSO; (1...6)mM Pd(NO₃)₂ + 0,05M Bu₄NCIO₄ у DMSO та PC; (0,025...0,1)M AgNO₃ та (0,025...0,1)M (NH₄)[Ag(CN)₂] у DMF. Реактиви, які використанні під час електролізу марки х.ч.

Морфологію і склад осаду на кремнієвій поверхні вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP та атомно-силового Solver P47-PRO. Зображення модифікованої поверхні отримали, реєструючи вторинні електрони шляхом сканування електронним пучком з енергією 15-20 keV. Хімічний склад одержаних металевих осадків досліджували енергодисперсійним аналізом (EDX).

У третьому розділі наведено результати досліджень катодного осадження наночастинок металів (Ag, Au, Pd) на поверхню кремнію в середовищі органічних апротонних розчинників методом імпульсного режиму електролізу. Встановлено залежність формування наноструктурованих осадків від величини значень катодних потенціалів, тривалості електроосадження та концентрації іонів металів.

Показано, що у межах катодних потенціалів -0,2...-2,5 В із розчинів відновлювальних іонів широкого діапазону концентрацій срібло, золото та паладій осаджуються на поверхню кремнію у вигляді дискретних наночастинок, які рівномірно розподілені по поверхні підкладки. Отже, зважаючи на природу напівпровідникової підкладки 3D ріст відновлюваного металу відбувається за механізмом Вольмера-Вебера. Встановлено, що під час електроосадження наночастинок металів імпульсним електролізом спостерігається своєрідний ефект “насичення” катодного струму за значення катодного потенціалу ≥ 2 В (рис. 1).

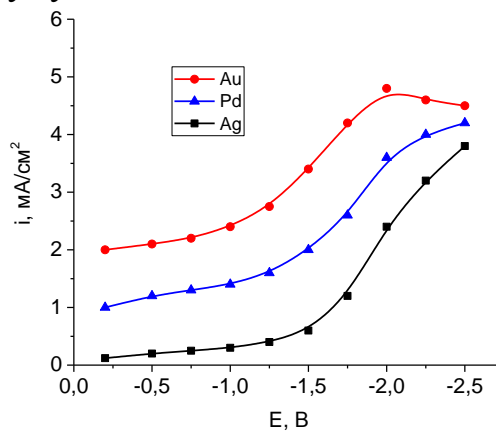


Рисунок 1 – Вольтамперограми кремнієвого електроду в розчинах: 4mM H[AuCl₄] + 0,05M Bu₄NCIO₄ у DMSO; 4mM Pd(NO₃)₂ + 0,05M Bu₄NCIO₄ у DMSO; 0,05M (NH₄)[Ag(CN)₂] в DMF імпульсним електролізом

Це можна пояснити природою поверхні кремнію, як напівпровідника, для якого характерний дефіцит носіїв заряду. Останній спричиняє обмеження максимального значення катодного струму під час електролізу. Тому, для проведення досліджень вибрано область $E = -1,6 \dots -2,5$ В, де наявна відчутна залежність значення струму від потенціалу.

Встановлено, що з підвищенням катодного потенціалу, що тотожно зростанню катодного струму, спостерігається тенденція до формування осаду від дискретних частинок (за $E = -1,6$ В) до наноструктурованої поруватої плівки (за $E = -2,2$ В) (рис. 2). Притім без утворення дендритів. Останнє можна пояснити особливостями одночасного впливу середовища органічного апротонного розчинника та імпульсного електролізу.

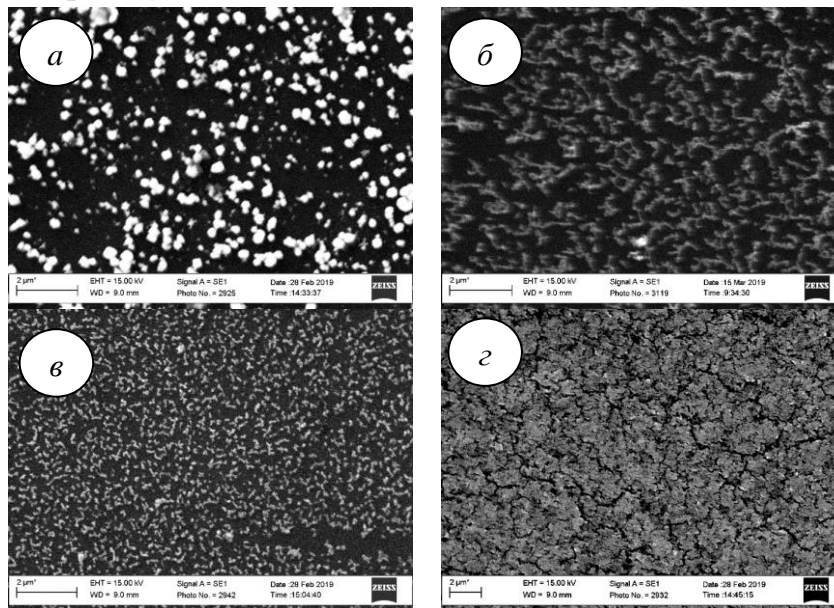
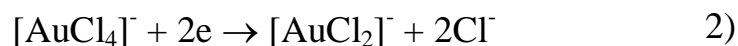


Рисунок 2 – СЕМ зображення наночастинок золота на поверхні кремнію, отриманих електролізом з DMSO розчину $4\text{mM H[AuCl}_4] + 0,05\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$ за тривалості осадження 144 с за катодних потенціалів (В): а) -1,6; б) -1,8; в) -2,0; г) -2,2

Так, високодонорні молекули апротонного розчинника (DMSO) за рахунок донорно-акцепторної взаємодії $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \rightarrow \square\text{Au}$ утворюють поверхневі комплекси з осадженими частинками золота. Це спричиняє їх блокування, що сприяє зародкоутворенню на поверхні підкладки та формуванню нанорозмірних частинок. На геометрію наночастинок і морфологію осаду впливає також імпульсний процес електровідновлення $[\text{AuCl}_4]^-$ (1), який проходить стадійно (2, 3). Так, під час паузи можлива реакція диспропорціювання (4), перебіг якої зумовлює ріст осаджених на поверхні кремнію наночастинок золота.



Встановлено, що зі збільшенням тривалості електролізу спостерігається заповнення поверхні підкладки за рахунок росту структурних частинок (рис. 3). Так, якщо за електроосадження протягом 144 с середній діаметр наночастинок золота дорівнює ~ 50 нм, за 288 с – ~ 100 нм. Притім одночасно з ростом наночастинок відбувається їх агломерування.

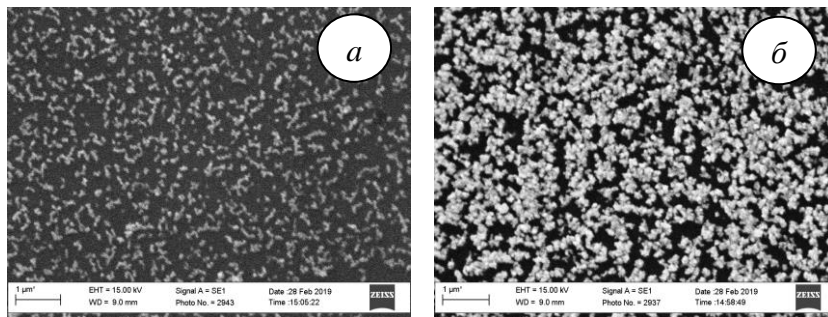


Рисунок 3 – СЕМ зображення наноструктурованого осаду золота, одержаного з $4\text{mM H[AuCl}_4]$ у DMSO за $E = -2$ В протягом 144 (а), 288 с (б)

З тривалістю електролізу розміри наночастинок золота зростають також у висоту (рис. 4). Притім інтенсивніше, ніж у діаметрі. Так, якщо зі збільшенням кількості циклів удвічі (144 і 288 с) середній діаметр AuNPs зростає у два рази (50 і 100 нм), тоді як висота утричі (60 і 180 нм). Це підтверджує формування частинок металу, їх агломерування та заповнення кремнієвої поверхні з утворенням плівок, за механізмом Вольмера-Вебера.

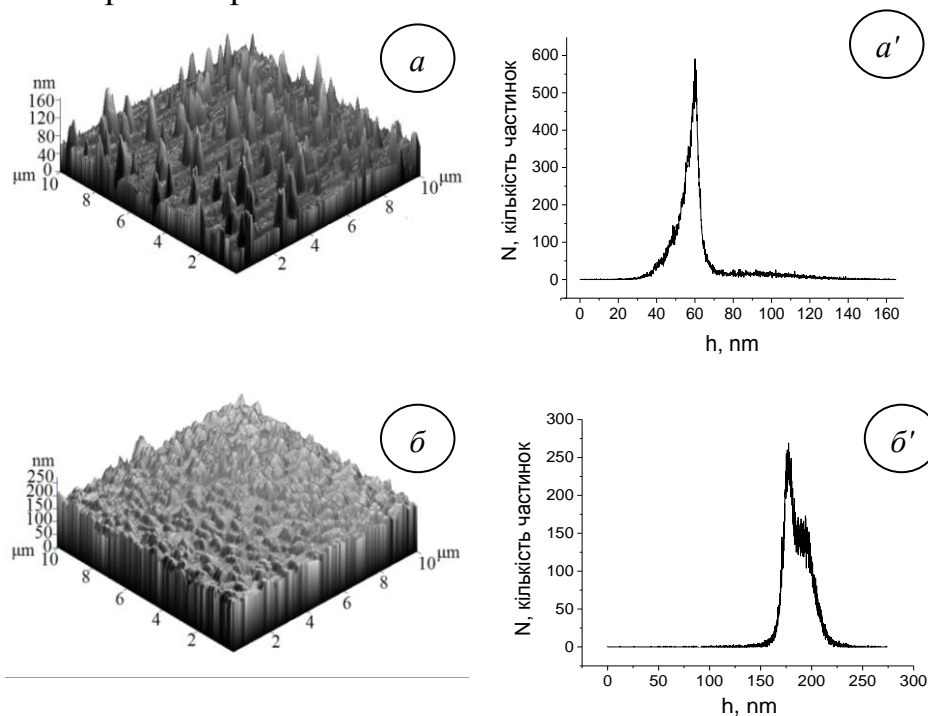


Рисунок 4 – АСМ зображення наноструктурованого золота, осадженого з $4\text{mM H[AuCl}_4]$ у DMSO за $E = -2$ В, $\tau = 144$ (а), 288 с (б) та розподіл наночастинок на поверхні кремнію за висотою (а', б')

Аналогічна тенденція спостерігається під час електроосадження паладію (рис. 5) та срібла. Притім, відповідно до даних СЕМ зображень, зі збільшення

кількості циклів імпульс-пауза спостерігається тенденція до зростання діаметра наночастинок металу та їх кількості на поверхні кремнію. Отже, протягом осадження за імпульсного режиму електролізу одночасно відбувається утворення зародків та їх ріст.

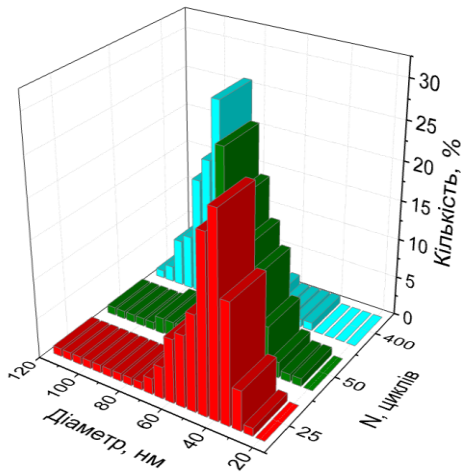


Рисунок 5 – гістограми розподілу наночастинок паладію на поверхні кремнію за розмірами, отриманих електролізом з розчину 4mM Pd(NO₃)₂ + 0,05M Bu₄NCIO₄ у DMSO. E = -2.0 В, N = 25, 50 та 400 циклів

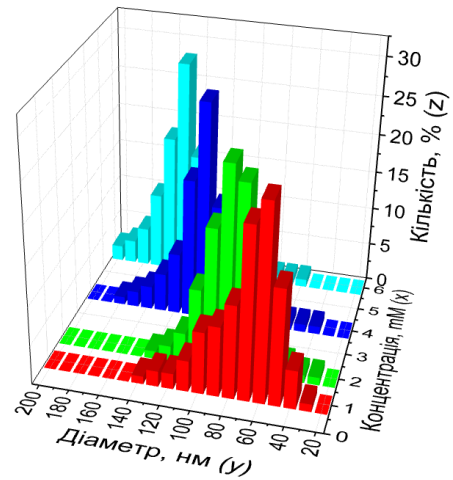


Рисунок 6 – гістограми розподілу наночастинок паладію на поверхні кремнію за розмірами, отриманих електролізом з розчину 1, 2, 4, 6mM Pd(NO₃)₂ + 0,05M Bu₄NCIO₄ у DMSO за 400 циклів за E = -2.0 В

Зміна концентрації іонів відновлюваних металів є фактором впливу, насамперед, на розміри осаджених наночастинок. Останні зростають зі збільшенням вмісту іонів металу у розчинах. Так, з розчинів (1, 2, 4)mM Pd(NO₃)₂ осаджуються дискретні PdNPs середнього діаметру відповідно 70, 100, 130 нм (рис. 6). З розчинів 6mM Pd(NO₃)₂ спостерігається агломерація наночастинок з утворенням фрагментів наноплівки. Аналогічна закономірність спостерігається під час електроосадження наночастинок срібла та золота.

Отже, значення катодних потенціалів, тривалості електроосадження та концентрації іонів металів є головними факторами впливу на морфологію металевого осаду та геометрію його структурних частинок, що є визначальним для керованого формування наноструктур на їх основі.

Четвертий розділ присвячено осадженню наноструктур металів (Ag, Au, Pd) методом гальванічного заміщення на поверхні кремнію в розчинах органічних апротонних розчинників. Встановлено вплив природи йона металу, концентрації, тривалості процесу й температури на розміри осаджених наночастинок.

Показано, що у неводних розчинах сольватованих і комплексних іонів в широкому діапазоні концентрацій і температур на поверхні кремнію відбуваються процеси нанорозмірного гальванічного заміщення за сумарною реакцією (5). Формування осаду здійснюється за механізмом Вольмера-Вебера з утворенням дискретних (острівкових) наночастинок на напівпровідниковій підкладці аналогічно до їх осадження електролізом. Високодонорні молекули органічного апротонного розчинника (L) за рахунок донорно-акцепторної взаємодії L:→□M утворюють поверхневі комплекси з фіксованими MNPs. Останні зазнають своєрідного

“блокування” (рис. 7), ускладнюючи їх ріст. Це сприяє формуванню сфероподібних MNPs за рахунок “згладжуючого” ефекту (рис. 8).

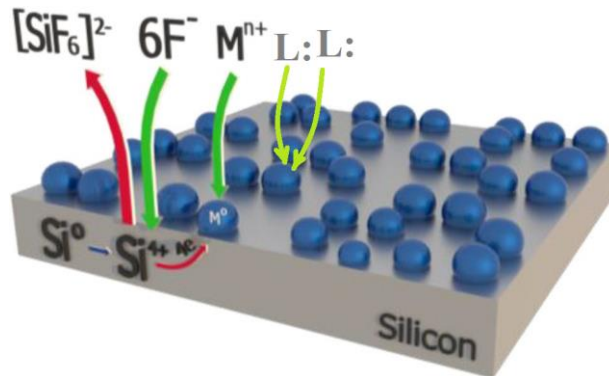
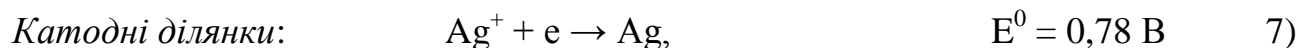
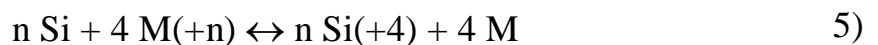


Рисунок 7 – Схема осадження металевих наночастинок на поверхні кремнію гальванічним заміщенням

У середовищі органічних апротонних розчинників в електрохімічній системі $\text{Si} \mid [\text{SiF}_6]^{2-} \mid [\text{M}(+n)] \mid \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$) на анодних ділянках практично відбувається лише електрогенеруюча напівреакція (6). Тому, на відміну від водних розчинів, де має місце побічний процес утворення SiO_2 та його розчинення, йони F^- витрачаються тільки на утворення комплексу $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Відповідно вміст флюоридної кислоти у таких неводних розчинах є значно меншим, що запобігає корозії в місцях контакту Si/MNPs . Окрім того, відсутність побічних анодних процесів на кремнієвій поверхні забезпечує високу електрорушійну силу ΔE процесу гальванічного заміщення (5). Це забезпечує високу швидкість реакцій відновлення металів (7-10) на катодних ділянках, що сприяє формуванню MNPs (рис. 8).



З'ясовано, що за відновлення срібла і паладію з розчинів сольватованих іонів під час гальванічного заміщення на кремнію, розміри наночастинок є значно більші (рис. 8 *a, в*) від розмірів наночастинок металів, відновлених із стійких комплексних іонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ та $[\text{AuCl}_4]^-$ (рис. 8 *б, з*). Окрім того, розкид за розмірами в останньому випадку є меншим. Отже, природа іона (сольватований чи комплексний) є одним із вагомих факторів впливу формування геометрії наночастинок і морфології осаду металу.

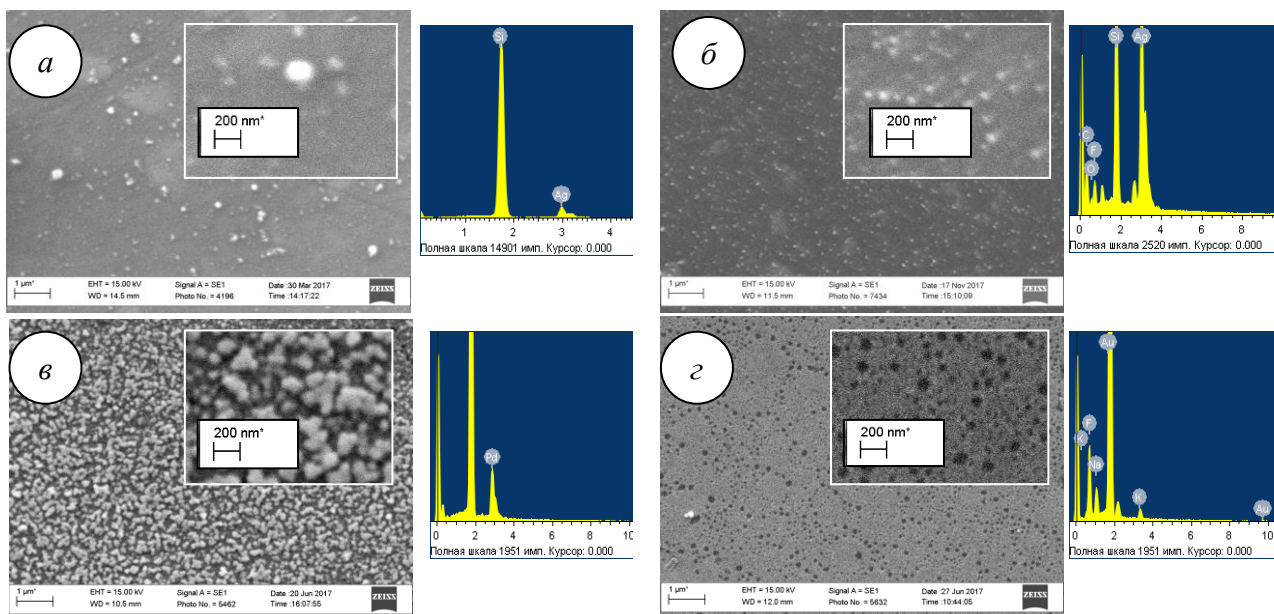


Рисунок 8 – СЕМ зображення срібла (*a*, *б*), паладію (*в*), золота (*з*) осаджених гальванічним заміщенням на поверхні кремнію з розчинів 0,1M AgNO_3 (*a*) та 0,1M $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (*б*) у DMF; 4mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (*в*) і 4mM $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (*з*) у DMSO та EDX поверхні

Встановлено, що під час гальванічного заміщення із підвищенням концентрації сольватованих і комплексних іонів збільшується густина заповнення поверхні кремнію наночастинками металу. Проте їх розміри відчутно зростають в розчинах сольватованих іонів (рис. 9), тоді як у комплексних – практично не змінюються в широкому діапазоні концентрацій. Це дає змогу формувати, наприклад у розчинах $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, тонкі наноструктуровані плівки металу на поверхні кремнію.

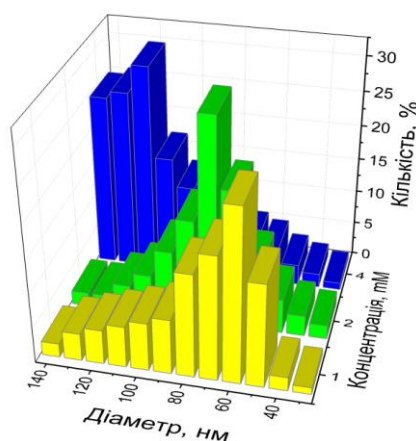


Рисунок 9 – 3D-гістограми розподілу PdNPs за розмірами на поверхні кремнію відповідно до розмірів, осаджених з розчину (1, 2, 4)mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ в DMSO.

Виявлена відмінність формування осаду металу на поверхні кремнію в розчинах сольватованих і комплексних іонів. Так, у розчинах $[\text{Pd}(\text{DMSO})_n]^{2+}$ впродовж гальванічного заміщення спостерігається тенденція до росту PdNPs за практично постійної їх кількості, тоді як у $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ навпаки – тенденція до переважаючого збільшення кількості AuNPs без відчутного росту наночастинок.

Встановлено, що температура суттєво впливає на формування наночастинок і морфологію осаду металу на поверхні кремнію. Так, з її підвищенням збільшуються розміри MNPs, зростає розкид за цією величиною та спостерігається тенденція до їх агломерації. Це зумовлено суттєвим впливом температурного фактора на швидкість електрогенеруючої реакції (6), що відповідно спричиняє інтенсифікацію катодних процесів (7-10). Окрім того, з підвищенням температури послаблюється адсорбція молекул органічного апротонного розчинника з наночастинками металу, що нівелює “згладжуючий” ефект. Як наслідок – формуються 3D осади з високорозвинутою поверхнею (рис. 10), що характерно для електрохімічного осадження металів за їх відновлення в умовах високих $i_{cathode}$.

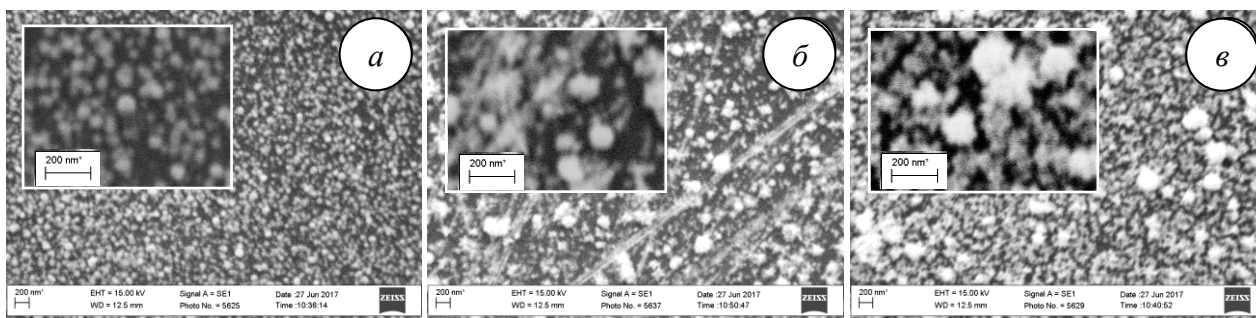
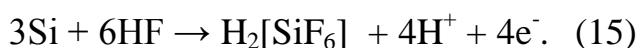
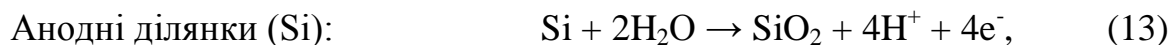


Рисунок 10 – СЕМ зображення поверхні кремнію з осадженим золотом із розчину 4mM H[AuCl₄] гальванічним заміщенням в DMSO протягом 1 хв за 50 (а), 60 (б), 70 °С (в)

Отже, природа йона металу, його концентрація, температура та тривалість процесу гальванічного заміщення є основними факторами впливу на розміри осаджених наночастинок, що сприяє керованому формуванню наноструктур.

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень, використання електрохімічно осаджених наночастинок металів (Ag, Au, Pd) на поверхню кремнію для створення плазмонно-активних поверхонь і наноструктур кремнію. Встановлено залежність морфології останніх від геометрії нанесених наночастинок, як активаторів метал-активованого хімічного травлення.

Показано, що природа металу є головним фактором формування наноструктур кремнію – поруватої поверхні чи кремнієвих нанодротів (SiNWs). Тенденція до утворення останніх проявляється в міру збільшення значення стандартного електродного потенціалу металу. Тому, в результаті МАХТ системи Si/Au з наночастинками найбільш електрододатного металу ($E_{Au^{3+}/Au}^0 = 1,49$ В) характерно утворення SiNWs, тоді як для системи Si/Ag ($E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,78$ В) – нанопоруватого кремнію. Це пояснюється електрохімічним механізмом травлення кремнію в контакті з фіксованими на його поверхні MNPs (11-15).



Швидкість процесів, що спричиняють травлення кремнію (13-15) тим більша, чим більша різниця потенціалів ($\Delta E^0 = E_{M^{n+}/M}^0 - E_{Si^{4+}/Si}^0$) між катодними та анодними ділянками. В такому ж напрямі локалізується травлення (рис. 11), що є однією з умов формування нанодротів і нанопор з великим відношенням довжина/діаметр.

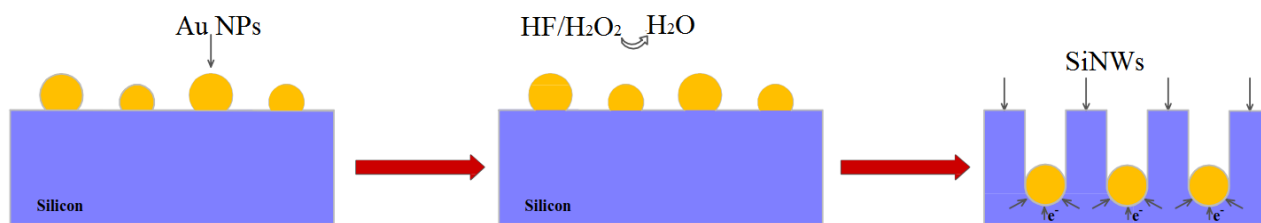


Рисунок 11 – Схема одержання наноструктур кремнію методом МАХТ

Встановлено, що на морфологію утворених під час метал активованого травлення наноструктур кремнію суттєво впливають розміри осаджених MNPs. Зокрема, форма пори переважно відтворює форму наночастинки металу-активатора. Так, нанопори, одержані МАХТ поверхні Si/AgNPs і Si/PdNPs за діаметром близькі до діаметру осаджених відповідно AgNPs і PdNPs та рівномірно розподілені по поверхні підкладки (рис. 12).

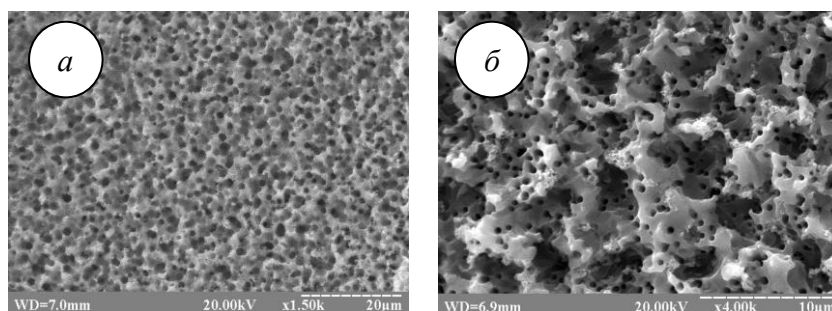


Рисунок 12 – СЕМ зображення Si нанопор, утворених після травлення HF-H₂O₂-H₂O підкладки n-Si(100), покритої AgNPs (а), нанесеної з розчину 0,05M (NH₄)[Ag(CN)₂] та покритої PdNPs (б), нанесеної з розчину 4mM Pd(NO₃)₂ за 25 °C

Вияснено, що наночастинки паладію та золота є ефективними для одержання масивів нанодротів кремнію методом МАХТ (рис. 13). При тому SiNWs вертикально напрямлені до площини підкладки та характеризуються надвеликим відношенням довжини до діаметра. Таке зумовлено острівковою природою осадів PdNPs і AuNPs та рівномірним їх розподілом на поверхні підкладки. Нанорозмірний ефект металевих наночастинок на процес МАХТ проявляється у формуванні структур кремнію. Встановлено, що наночастинки паладію з розмірами менше ніж 50 нм сприяють утворенню цілісних нанодротів кремнію, а більші ніж 50 нм, що переважно є агломератами – наноструктур неправильної форми. Водночас AuNPs широкого діапазону розмірів золота й осаді з різною морфологією сприяють утворенню нанодротів кремнію, які зберігають вертикальну орієнтацію відносно площини підкладки.

Отже, високі значення ΔE^0 систем Si/MNPs, дають змогу отримувати методом МАХТ нанопоруватий кремній (Si/AgNPs, Si/PdNPs) і масив нанодротів (Si/PdNPs, Si/AuNPs). Ширші можливості наночастинок паладію та золота порівняно з наночастинками срібла у формуванні наноструктур кремнію можна пояснити нанорозмірним ефектом. Він проявляється у зміщенні $E_{M^{n+}/M}^0$ у бік менших значень зі зменшенням розмірів.

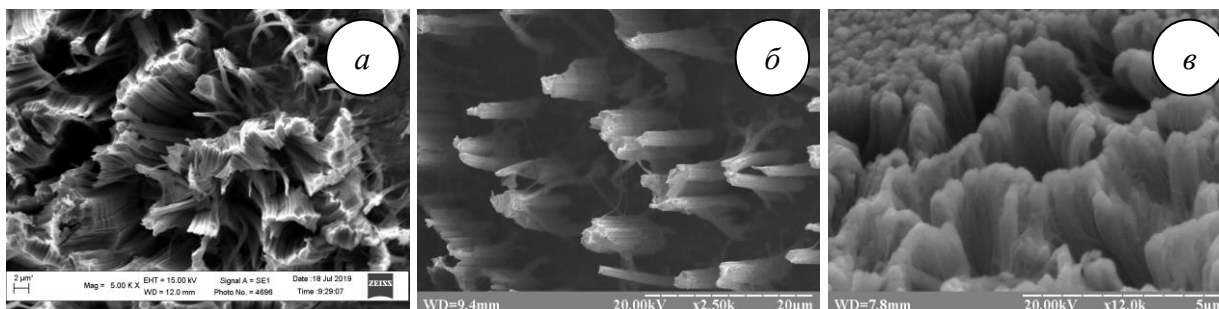


Рисунок 13 – СЕМ зображення Si нанодротів, утворених після травлення HF-H₂O₂-H₂O підкладки p-Si(100), покритої PdNPs (а), нанесеної з розчину 4 mM Pd(NO₃)₂ за 25 °С та (б), нанесеної з розчину 4mM HAuCl₄ за 50 °С (в)

Встановлено, що одержані на поверхні кремнію дендритні наночастинки золота підсилюють раманівський сигнал. Результати МАХТ і лабораторного випробування показали, що нанопоруваті структури кремнію, одержані на поверхні кремнію з осадженими наночастинками срібла та паладію, можна використовувати як чутливі елементи газових сенсорів (CO, NH₃, CO₂ та ін.); нанодроти, одержані на поверхні кремнію з осадженими наночастинками золота та паладію – як датчики у фотоелектриці та як аноди літій-іонних акумуляторів; підкладки кремнію з дендритними наночастинками золота на поверхні – як маркери та сенсори у біомедицині.

У додатках наведено акт випробування лабораторних досліджень у “Науково-дослідному центрі комітету судових експертиз Республіки Білорусь”, акт використання результатів дисертаційної роботи в НДР “Контрольований електрохімічний синтез металевих наночастинок і наноструктурованих матеріалів”, акт впровадження наукових результатів роботи у навчальний процес кафедри хімії і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка”, а також список публікацій здобувача.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну задачу, яка полягає у розробці керованого електрохімічного осадження наночастинок металів на поверхню кремнію у середовищі органічних апротонних розчинників для одержання функціональних наноструктур та плазмонно-активних поверхонь.

1. Обґрунтовано доцільність осадження наночастинок металів (Ag, Au, Pd) на поверхні кремнію, який базується на високому значенні їх стандартних електродних потенціалів й ефективності систем Si/MNPs у формуванні функціональних

наноструктур і плазмонно-активних поверхонь. Доведено ефективність поєднання імпульсного режиму електролізу та середовища органічних апротонних розчинників для керованого осадження MNPs заданої геометрії на напівпровідникову поверхню.

2. Експериментально встановлено раціональні умови електроосадження наноструктурованих металів (Ag, Au, Pd): склад електроліту, параметри імпульсного електролізу (значення катодного потенціалу, тривалість імпульсу та паузи) та тривалість процесу (кількість циклів). За $E = -1,6 \dots -2,2$ В з розчинів (2...8)mM $H[AuCl_4] + 0,05M Bu_4NClO_4$ у DMSO; (1...6)mM $Pd(NO_3)_2 + 0,05M Bu_4NClO_4$ у DMSO та PC; (0,025...0,1)M $(NH_4)[Ag(CN)_2]$ у DMF, $\tau_{им.}:\tau_{п.} = 6:300мс$, 25...800 циклів, за температури 25 °С срібло, золото та паладій осаджуються на поверхню кремнію з утворенням наночастинок.

3. Досліджено залежність геометрії наночастинок металів (Ag, Au, Pd) і морфології осадів від умов електроосадження (значення катодного потенціалу, концентрації іонів металів та тривалості процесу). Встановлено, що зі збільшенням значень цих величин спостерігається тенденція до формування осадів від дискретних частинок (від 30 нм до 70 нм) до агломератів (від 120 нм до 200 нм) і нанопоруватих плівок. Запропоновано умови контрольованого осадження наночастинок металів на кремнієву поверхню за їх геометрією.

4. Встановлено, що природа іона металу, його концентрація, температура та тривалість процесу гальванічного заміщення є основними факторами впливу на розміри осаджених наночастинок і параметрами керованого формування наноструктур Si/MNPs. Нанорозмірне гальванічне заміщення срібла, паладію та золота у середовищі органічних апротонних розчинників забезпечує формування на кремнієвій поверхні наноструктурованих осадів металів без перебігу побічних процесів. Це дає змогу отримувати системи Si/MNPs з розмірами наночастинок до 100 нм з відносно невеликим діапазоном їх розмірів.

5. Запропоновано принципову технологічну схему осадження наночастинок металів (Ag, Au, Pd) на кремній гальванічним заміщенням у середовищі органічних апротонних розчинників, що дало змогу одержати наноматеріали кремній/нанометал з функціональними властивостями.

6. Встановлено, що системи Si/PdNPs, Si/AuNPs ефективніші у формуванні кремнієвих наноструктур порівняно з системою Si/AgNPs, це зумовлено відмінністю металів за значеннями стандартних електродних потенціалів. Отримані системи Si/MNPs дають змогу одержувати методом метал-активованого хімічного травлення нанопоруватий кремній (на основі Si/AgNPs, Si/PdNPs) і масив нанодротів (на основі Si/PdNPs, Si/AuNPs).

7. Результати науково-дослідних випробувань у “Науково-дослідному центрі комітету судових експертиз Республіки Білорусь” довели ефективність одержаних матеріалів для високочутливих сенсорів. Впроваджено результати роботи у навчальний процес кафедри хімії і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка” при викладанні дисциплін за спеціальністю 05.17.03 – “Технічна електрохімія”.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Шепіда М.В.** Осадження наноструктурованого осаду срібла на поверхні кремнію методом гальванічного заміщення / **М.В. Шепіда**, Г.І. Зозуля, О.І. Кунтий // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2018. – № 886. – с. 79–84.

Здобувачем проаналізовано наукові літературні дані та проведено експериментальні дослідження формування осаду срібла на кремнії методом гальванічного заміщення.

2. Kuntiyi O. Modification of silicon surface with silver, gold and palladium nanostructures via galvanic substitution in DMSO and DMF solutions / O. Kuntiyi, **M. Shepida**, L. Sus, G. Zozulia, S. Korniy // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12, No. 3. – P. 305-309. (**Scopus**).

Здобувачем проаналізувано наукові літературні дані, виконано експериментальні дослідження формування наноструктур срібла, золота та паладію на кремнії методом гальванічного заміщення в середовищі органічних апротонних розчинників.

3. Kuntiyi O.I. Deposition of nanostructured metals on the surface of silicon by galvanic replacement: a mini-review / G. Zozulya, **M. Shepida**, O. Kuntiyi, S. Nichkalo // Питання хімії та хімічної технології. – 2019. No. 3. – P. 74-82. (**Scopus**).

Здобувачем проаналізовано наукові літературні дані та оформила графічну частину відповідно до вимог.

4. **Shepida M.** Deposition of palladium nanoparticles on the silicon surface via galvanic replacement in DMSO / **M. Shepida**, O. Kuntiyi, G. Zozulya, E. Kaniukov // Applied Nanoscience. – 2019. (**Scopus**).

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання статті.

5. **Shepida M.** 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 // Advances in Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 2019. – P. 7. (**Scopus**).

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання статті.

6. **Шепіда М.В.** Вплив умов гальванічного заміщення у розчинах DMSO на розміри наночастинок золота фіксованих на поверхні кремнію / **М.В. Шепіда** // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2019. – Vol. 2, № 1. – с. 47–52.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання статті.

7. **Шепіда М.В.** Електрохімічне одержання наночастинок золота на поверхні кремнію у DMSO / **М.В. Шепіда**, О.І. Кунтий, О.Я. Добровецька, С.А. Корній, Ю.І. Еліяшевський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец випуск. – 2019. – № 3. – С. 109-114.

Здобувачем здійснено дослідження електрохімічного осадження наночастинок золота у диметилсульфоксидних розчинах. Вивчено залежність швидкості осадження наночастинок золота від значень катодного потенціалу.

8. **Шепіда М.В.** Пат. № 135944 Україна, МПК В01J 37/03 (2006.01), С01В 33/00, В82В 3/00, В82У 40/00. Спосіб одержання наноструктур кремнію / **Шепіда М.В.**, Зозуля Г.І., Нічкало С.І., Кунтий О.І.; Національний університет “Львівська політехніка” – № u201901644; заявл. 18.02.2019, опублік. 25.07.2019, Бюл. № 14/2019. – 3 с.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження одержання наноструктур кремнію, розроблено формулу винаходу.

9. **Шепіда М.** Нанесення наноструктурованих осадів срібла на поверхню кремнію гальванічним заміщенням / **М. Шепіда** // VIII Український з'їзд з електрохімії за участю закордонних вчених та VI Науково-практичного семінару студентів, аспірантів і молодих вчених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячених 100-річчю Національної академії наук України. Збірник матеріалів. – Львів, 4-7 червня 2018 р. – С. 399-401.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання статті.

10. **Шепіда М.В.** Модифікація поверхні алюмінію та кремнію наноструктурними металами гальванічним заміщенням / Г.І. Зозуля, О.І. Кунтий, Л.В. Сусь, О.Я. Добровецька, **М.В. Шепіда** // Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія». Збірник тез доповідей. – Львів, 26-30 червня 2017 р. – С. 171-173.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

11. **Shepida M.V.** Applying of gold and silver on a silicon in the environment DMSO and DMF / **Shepida M.V.**, Sus L.V. // International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017), August 23-26, 2017 р. – Chernivtsi. – 2017. – P.446.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

12. **Shepida M.V.** Sedimentation of silver and palladium on the silicon surface by galvanic replacement / **Shepida M.V.**, Dobrovetska O.Ya. // 7th International young science forum «Litteris et artibus», November 23-25, 2017. – Lviv. – 2017. – P.40-42.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

13. **Шепіда М.В.** Осадження срібла на поверхні кремнію гальванічним заміщенням з водних розчинів / **М.В. Шепіда** // VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Збірник тез доповідей. – Київ, 11-13 квітня 2018 р. – С. 79.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

14. **Shepida M.V.** Formation of silver nanoparticles on the surface of silicon by galvanic replacement / **Shepida M.V.**, Zozulia G.I., Kuntiyi O.I. // International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018), August 27-30, 2018 р. – Kyiv. – 2018. – P.552.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

15. **Shepida M.** Deposition of nanostructured palladium sediments on the silicon surface of n- and p-type galvanic substitution / **M. Shepida**, G. Zozulya, V. Dobrovolsky // Conference of young scientists at EastWest Chemistry Conference, 10-11 October 2018. – Lviv, 2018. – P.60.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

16. **Shepida M.V.** Formation of nanostructures of metals on the surface by galvanic replacement / Zozulia G.I., **Shepida M.V.**, Kuntiyi O.I. // EastWest Chemistry Conference, 10-12 October 2018. – Lviv, 2018. – P. 179.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів.

17. **Shepida M.V.** Formation of nanostructured palladium sediment in PC and DMSO solutions / **Shepida M.V.**, Kaniukov E.Yu., Zozulia G.I., Kuntiyi O.I. // International meeting Clusters and Nanostructured Materials (CNM-5), 22-26 October 2018. – Uzhgorod, 2018. – P. 230.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

18. **Shepida M.V.** Modification of the silicon surface by the gold nanoparticle by galvanic replacement / **Shepida M.V.**, Zozulia G.I., Dobrovetska O.Ya. // 7th International young science forum «Litteris et artibus», November 23-25, 2018. – Lviv. – 2018. – P. 250-253.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

19. **Tsubrivska M.V.** Pulse electrodeposition of gold nanoparticles in dimethylformamide solution of H[AuCl₄] / L.V. Sus, **M.V. Tsubrivska**, O.I. Kuntiyi, I.P. Mertsalo // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014): Abstract book of participants of International research and practice conference, Lviv, 27–30 August 2014. – Lviv, 2014. – P. 394.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

20. **Шепіда М.В.** Формування наночастинок золота на кремнії імпульсним електролізом у DMSO / **М.В. Шепіда** // IX Міжнародній науково-технічна конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та хімічні технології», 24–26 квітня, 2019. – Дніпро, 2019. – P.113.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження одержання наночастинок золота імпульсним електролізом на поверхню кремнію і проаналізовано одержанні результати, написання тез доповіді.

21. **Shepida M.V.** Determination of optimal conditions for the deposition of gold nanofilms on a silicon by galvanic replacement method / **M.V. Shepida**, S.I. Nichkalo // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (МКФТТПН -XVII), 20–25 травня, 2019. – Івано-Франківськ, 2019. – P. 226.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

22. **Shepida M.V.** Electrochemical deposition of nanoparticles of noble metals on the silicon surface in DMSO and DMF / **M.V. Shepida**, O.Ya. Dobrovetska, O.I. Kuntiyi, S.A. Korniy // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019): Abstract book of participants of International research and practice conference, Lviv, 27–30 August 2019. – Lviv, 2019. – P. 444.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведено оброблення одержаних результатів, написання тез доповіді.

АНОТАЦІЇ

Шепіда М.В. Осадження наноструктурованих металів (Ag, Au, Pd) на кремній електролізом і гальванічним заміщенням з розчинів DMSO та DMF. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Міністерство освіти і науки України, Харків, 2019.

У роботі розвинуто науковий напрям керованого електрохімічного осадження наноструктурованих осадів металів (Ag, Au, Pd) на поверхню кремнію електролізом та методом гальванічного заміщення у середовищі органічних апротонних розчинників. Встановлено, що поєднання імпульсного режиму електролізу та неводного середовища сприяє формуванню наночастинок металів. Досліджено вплив концентрації іонів відновлювальних металів на геометрію наночастинок та їх розподіл по поверхні підкладки. Вивчено залежність розмірів наночастинок металів від тривалості процесу гальванічного заміщення. Вияснено закономірності впливу температури процесу, типу поверхні кремнію, природи органічних розчинників на формування наноструктурованих осадів металів (Ag, Au, Pd) та їх морфологію.

Комплекс отриманих експериментальних даних дозволив модифікувати поверхню кремнію наночастинами металів для одержання наноструктур кремнію та плазмонно-активних поверхонь на їх основі. Реалізований у роботі методи імпульсного електролізу дозволяє одержати фіксовані на поверхні підкладки наноструктуровані осади металів заданої форми та розмірів для виготовлення високочутливих сенсорів з подальшим перетворенням сонячного світла в електричну енергію.

Ключові слова: наноструктуровані Ag, Au, Pd, поверхня кремнію, електроліз, імпульсний струм, гальванічне заміщення, апротонні розчинники, наноструктури кремнію.

Шепіда М.В. Осадження наноструктурированных металлов (Ag, Au, Pd) на кремний электролизом и гальваническим замещением из растворов DMSO и DMF. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Министерство образования и науки Украины, Харьков, 2019.

В работе развито научное направление управляемого электрохимического осаждения наноструктурированных осадков металлов (Ag, Au, Pd) на поверхность кремния электролизом и методом гальванического замещения в среде органических апротонных растворителей. Установлено, что сочетание импульсного режима электролиза и неводного среды способствует формированию наночастиц металлов. Исследовано влияние концентрации ионов восстановительных металлов на геометрию наночастиц и их распределение по поверхности подложки. Изучена зависимость размеров наночастиц металлов от продолжительности процесса гальванического замещения. Выявлено закономерности влияния температуры процесса, типа поверхности кремния, природы органических растворителей на формирование наноструктурированных осадков металлов (Ag, Au, Pd) и их морфологию.

Комплекс полученных экспериментальных данных позволил модифицировать поверхность кремния наночастицами металлов для получения наноструктур кремния и плазмонных активных поверхностей на их основе. Реализован в работе методы импульсного электролиза позволяет получить фиксированные на поверхности подложки наноструктурированные осадки металлов заданной формы и размеров для изготовления высокочувствительных сенсоров с последующим преобразованием солнечного света в электрическую энергию.

Ключевые слова: наноструктурированные Ag, Au, Pd, поверхность кремния, электролиз, импульсный ток, гальваническое замещения, апротонные растворители, наноструктуры кремния.

Shepida M.V. Deposition of nanostructured metals (Ag, Au, Pd) on silicon electrolysis and electroplating from DMSO and DMF solutions. As a manuscript.

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences (PhD) in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – Lviv Polytechnic National University, Lviv. – Kharkiv Polytechnic Institute National Technical University, Ministry of education and science of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The scientific direction of the controlled electrochemical deposition of nanostructured metals (Ag, Au, Pd) on the silicon surface by electrolysis and the method of galvanic replacement in the medium of organic aprotic solvents is developed. It is established that the combination of the pulsed mode of electrolysis and non-aqueous medium promotes the formation of metal nanoparticles. The effect of the concentration of reducing metal ions on the geometry of the nanoparticles and their distribution on the surface of the substrate were investigated. The dependence of the size of metal nanoparticles on the duration of the process of galvanic replacement was studied. The regularities of the influence of the process temperature, the type of silicon surface, the nature of organic solvents on the formation of nanostructured metal sediments (Ag, Au, Pd) and their morphology are revealed. Herefore, the value of cathode potentials, the duration of electrodeposition and the concentration of metal ions are the main factors influencing the morphology of the metal precipitate and the geometry of its structural particles, which is crucial for the controlled formation of nanostructures based on them.

The dependence of geometry of nanoparticles of metals (Ag, Au, Pd) and sediment morphology on electrodeposition conditions (values of cathode potential, concentration of

metal ions and process duration) are investigated. It is established that with increasing values of these values there is a tendency to form sediments from discrete particles (from 30 nm to 70 nm) to agglomerates (from 120 nm to 200 nm) and nanoporous films.

It is established that the nature of the metal ion, its concentration, temperature and duration of the process of galvanic replacement are the main factors influencing the size of the deposited nanoparticles and the parameters of the controlled formation of Si/MNPs nanostructures. Nanoscale galvanic replacement of silver, palladium, and gold in organic aprotic solvents ensures the formation of nanostructured metal deposits on the silicon surface without the occurrence of side processes. This makes it possible to obtain Si/MNPs systems with nanoparticle sizes up to 100 nm with a relatively small size range.

A schematic technological scheme of deposition of metal nanoparticles (Ag, Au, Pd) on silicon electroplating substitution in the environment of organic aprotic solvents was proposed, which allowed to obtain silicon/nanomaterial nanomaterials with functional properties. It has been found that Si/PdNPs, Si/AuNPs systems are more effective in forming silicon nanostructures than Si/AgNPs, due to the difference in metals by the values of standard electrode potentials.

The results of the research trials at the “Research Center of the Committee of Forensic Expertise of the Republic of Belarus” proved the effectiveness of the materials obtained for the highly sensitive sensors. The results of work in the educational process of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances of NU “Lviv Polytechnic” in teaching the disciplines on the specialty 05.17.03 – “Technical Electrochemistry” were introduced.

Key words: nanostructured Ag, Au, Pd, silicon surface, electrolysis, pulse current, galvanic replacement, aprotic solvents, silicon nanostructures.



Підписано до друку 08.01.2020 р.
Формат 60×90 1/16. Папір офсетний.
Друк на різнографі. Умовн. друк. арк. 1,5. Обл.-видав. арк. 0,89.
Тираж 100 прим. Зам. 192027.

Поліграфічний центр
Видавництва Національного університету "Львівська політехніка"
вул. Ф.Колесси, 4, 79013, Львів
Реєстраційне свідоцтво серії ДК № 4459 від 27.12.2012 р.