

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШЕПІДА МАР'ЯНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 621.35

ДИСЕРТАЦІЯ

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

05.17.03 – Технічна електрохімія

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



М.В. Шепіда

Науковий керівник

Кунтий Орест Іванович

доктор технічних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Шеніда М.В. Осадження наноструктурованих металів (Ag, Au, Pd) на кремній електролізом і гальванічним заміщенням з розчинів DMSO та DMF. – Кваліфікаційна наукова праця 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.

Обґрунтовано доцільність осадження наночастинок металів (Ag, Au, Pd) на поверхні кремнію, що базується на високому значенні їх стандартних електродних потенціалів й ефективності систем Si/MNPs у формуванні функціональних наноструктур і плазмонно-активних поверхонь.

Експериментально встановлено такі 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 $(0,002 \dots 0,008)$ М $H[AuCl_4]$ + $0,05$ М Bu_4NClO_4 у DMSO; $(0,001 \dots 0,006)$ М $Pd(NO_3)_2$ + $0,05$ М Bu_4NClO_4 у DMSO та PC; $(0,025 \dots 0,1)$ М $(NH_4)[Ag(CN)_2]$ у DMF, $\tau_{ім.}:\tau_{п.} = 6:300$ мс, $25 \dots 800$ циклів, за температури 25 °С

срібло, золото та паладій осаджуються на поверхню кремнію з утворенням наночастинок та їх агломератів.

Досліджено залежність геометрії наночастинок металів (Ag, Au, Pd) і морфології осадів від умов електроосадження (значення катодного потенціалу, концентрації іонів металів і 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.

Показано, що у межах катодних потенціалів $-0,2 \dots -2,5$ 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.

Показано, що у неводних розчинах сольватованих і комплексних іонів в широкому діапазоні концентрацій і температур на поверхні кремнію відбуваються процеси нанорозмірного гальванічного заміщення. 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 $L: \rightarrow \square M$ утворюють поверхневі комплекси з фіксованими MNPs. Останні зазнають своєрідного “блокування”, ускладнюючи їх ріст. Це сприяє формуванню сфероподібних MNPs за рахунок “згладжуючого” ефекту.

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.

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.

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-активного 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 наночастинками металу.

Швидкість процесів, що спричиняють травлення кремнію тим більша, чим більша різниця потенціалів між катодними та анодними ділянками. В такому ж напрямі локалізується травлення, що є однією з умов формування нанодротів і нанопор з великим відношенням довжина/діаметр.

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.

Вияснено, що наночастинки паладію та золота є ефективними для одержання масивів нанодротів кремнію методом МАХТ. 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 осадки 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 (із Si/AgNPs, Si/PdNPs) і масив нанодротів (із Si/PdNPs, Si/AuNPs). Ширші можливості наночастинок паладію та золота порівняно з наночастинками срібла у формуванні наноструктур кремнію можна пояснити природою металу та нанорозмірним ефектом.

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 фотоелектроніці та як аноди літій-іонних акумуляторів; підкладки кремнію з дендритними наночастинками золота на поверхні – як маркери та сенсори у біомедицині.

Комплекс отриманих експериментальних даних дав змогу модифікувати поверхню кремнію наночастинками металів для одержання наноструктур

кремнію та плазмонно-активних поверхонь на їх основі. Реалізовані в роботі методи імпульсного електролізу дають можливість одержати фіксовані на поверхні підкладки наноструктуровані осадки металів заданої форми та розмірів для виготовлення високочутливих сенсорів та сонячних елементів.

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. Результати науково-дослідних випробувань у “Науково-дослідному центрі комітету судових експертиз Республіки Білорусь” показали ефективність одержаних матеріалів для високочутливих сенсорів. Впроваджено результати роботи у навчальний процес кафедри хімії і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка” для підготовки студентів за спеціальністю 161 “Хімічні технології та інженерія” спеціалізація “Технічна електрохімія” в теоретичних та лабораторних заняттях з дисципліни “Електрохімія наноматеріалів”.

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

Список публікацій здобуваача:

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.

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.

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

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

ABSTRACT

Shepida M.V. Deposition of nanostructured metals (Ag, Au, Pd) on silicon electrolysis and electroplating from DMSO and DMF solutions. – 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 substitution 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 substitution 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 complex of experimental data allowed to modify the silicon surface with metal nanoparticles to produce silicon nanostructures and plasmonically active surfaces based on them. The methods of pulsed electrolysis implemented in the work allow to obtain nanostructured sediments of metals of a given shape and size fixed on the substrate surface for the production of highly sensitive sensors with the subsequent conversion of sunlight into electrical energy.

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 substitution are the main factors influencing the size of the deposited nanoparticles and the parameters of the controlled formation of Si/MNPs nanostructures. Nanoscale galvanic substitution 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 scientific direction of the controlled electrochemical deposition of nanostructured metals (Ag, Au, Pd) on the silicon surface by electrolysis and the method of galvanic substitution 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 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 substitution 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 metals (Ag, Au, Pd) and their morphology are revealed.

The feasibility of deposition of metal nanoparticles (Ag, Au, Pd) on the silicon surface is grounded, based on the high value of their standard electrode potentials and the efficiency of Si/MNPs systems in the formation of functional nanostructures and plasmonically active surfaces. The efficiency of combining the pulsed electrolysis regime and the environment of organic aprotic solvents for the controlled deposition of MNPs of a given geometry on a semiconductor surface is proved.

The rational conditions for electrodeposition of nanostructured metals (Ag, Au, Pd) were experimentally established: the composition of the electrolyte, the pulse electrolysis parameters (cathode potential value, pulse duration and pauses) and the process duration (number of cycles). For $E = -1,6 \dots -2,2$ V from solutions (0,002 ... 0,008)M $H[AuCl_4] + 0,05M Bu_4NClO_4$ in DMSO; (0,001... 0,006)M $Pd(NO_3)_2 + 0,05M Bu_4NClO_4$ in DMSO and PC; (0,025... 0,1)M $(NH_4)[Ag(CN)_2]$ in DMF, $\tau_{on}:\tau_{off} = 6: 300$ ms, 25... 800 cycles, at a temperature of 25 °C silver, gold and palladium are deposited on the silicon surface to form nanoparticles.

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. The conditions of controlled deposition of metal nanoparticles on a silicon surface according to their geometry are proposed.

It is shown that within the cathodic potentials of -0,2 ... -2,5 V, solutions of reducing ions of a wide range of concentrations of silver, gold and palladium are deposited on the silicon surface in the form of discrete nanoparticles, which are uniformly distributed over the surface of the substrate. Therefore, due to the nature of the 3D semiconductor substrate, the growth of the recovered metal occurs by the Volmer-Weber mechanism.

It is shown that in non-aqueous solutions of solvated and complex ions in the wide range of concentrations and temperatures on the silicon surface processes of nanosized galvanic substitution occur. The formation of the precipitate is carried out by the Volmer-Weber mechanism with the formation of discrete (islet) nanoparticles on a semiconductor substrate similarly to their deposition by electrolysis. High-donor molecules of organic aprotic solvent (L) due to donor-acceptor interaction $L: \rightarrow \square M$ form surface complexes with fixed MNPs. The latter undergo a kind of "blocking", complicating their growth. This contributes to the formation of spherical MNPs due to the "smoothing" effect.

It is established that the nature of the metal ion, its concentration, temperature and duration of the process of galvanic substitution are the main factors influencing the size of deposited nanoparticles and the parameters of the controlled formation of Si/MNPs nanostructures. Nanoscale galvanic substitution 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.

The results of investigations, the use of electrochemically deposited metal nanoparticles (Ag, Au, Pd) on the silicon surface to create plasmonically active surfaces and silicon nanostructures are presented. The dependence of the morphology of the latter on the geometry of the nanoparticles deposited as activators of metal-active chemical etching.

Si/PdNPs, Si/AuNPs systems have been found to be more effective in the formation of silicon nanostructures than Si/AgNPs. This is due to the difference of metals in 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 have shown the effectiveness of the materials obtained for highly sensitive sensors. Results of work in the educational process of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances of Lviv Polytechnic National University were introduced for specialized work 161 "Chemical technologies and engineering"

specialization "Technical electrochemistry" in theoretical and laboratory classes in the discipline "Electrochemistry of nanomaterials".

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

List of publications of the applicant:

1. Shepida M.V. Deposition of nanostructured silver sediment on the silicon surface by galvanic substitution / M.V. Shepida, G.I. Zozulia, O.I. Kuntiy // Bulletin of NU "Lviv Polytechnic" Chemistry, technology of substances and their application. – 2018. – No. 886. – P. 79–84.

2. Kuntiy O. Modification of the silicon surface with silver, gold and palladium nanostructures by galvanic replacement in DMSO and DMF solutions / O. Kuntiy, M. Shepida, L. Sus, G. Zozulia, S. Kornii // Chemistry and Chemical Technology. – 2018. – Vol.12, No.13. – P. 305–309. (Scopus).

3. Kuntiy O.I. Deposition of nanostructured metals on the silicon surface by galvanic substitution: mini-review / O. Kuntiy, G. Zozulya, M. Shepida, S. Nichkalo // Voprosy Khemii i Khemicheskoi Technologii. – 2019. – № 3. – P. 74–82. (Scopus).

4. Shepida M. Deposition of palladium nanoparticles on the silicon surface by galvanic substitution in DMSO / M. Shepida, O. Kuntiy, G. Zozulya, Y. Kanyukov // Applied Nanoscience. – 2019 (Scopus).

5. Shepida M. Deposition of gold nanoparticles by galvanic substitution in DMSO and their influence on the formation of silicon nanostructures / M. Shepida, O. Kuntiy, S. Nichkalo, G. Zozulya, S. Kornii // Advances in Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 2019. – P. 7. (Scopus).

6. Shepida M.V. Influence of the conditions of galvanic substitution in DMSO solutions on the size of gold nanoparticles fixed on the silicon surface / M.V. Shepida // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2019. – Vol. 2, No. 1. – P. 47–52.

7. Shepida M.V. Electrochemical Production of Gold Nanoparticles on the Silicon Surface in DMSO / M.V. Shepida, O.I. Kuntiy, O.Ya. Dobrovets'ka, S.A. Kornii, Yu.I. Eliashevsky // Physicochemical mechanics of materials. Special issue. – 2019. – № 3. – P. 109–114.

8. Patent for utility model 135944 UA, МПК B01J 37/03 (2006.01), C01B 33/00, B82B 3/00, B82Y 40/00. A method of obtaining silicon nanostructures / Shepida MV, Zozulya GI, Nichkalo SI, Kuntiy AI; Lviv Polytechnic National University - № u201901644; claimed 02/18/2019, Published. 25/07/2019, Bul. № 14/2019. - 3 sec.

9. Shepida M. Applying nanostructured silver deposits to the silicon surface by galvanic substitution / M. Shepida // VIII Ukrainian Congress of Electrochemistry with the participation of foreign scientists and VI Scientific-practical seminar of students, graduate students and young scientists “Applied aspects of electrochemistry”, Dedicated to the 100th anniversary of the National Academy of Sciences of Ukraine. Collection of materials. – Lviv, June 4-7, 2018. – P. 399–401.

10. Shepida M.V. Modification of the surface of aluminum and silicon by nanostructured metals by galvanic substitution / G.I. Zozulya, O.I. Kuntiy, L.V. Sus, O.Ya. Dobrovets'ka, M.V. Shepida // International Scientific-Practical Conference "Chemical Technology and Engineering". Collection of abstracts. – Lviv, June 26-30, 2017. – P. 171–173.

11. Shepida M.V. Applying gold and silver on 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 – Chernivtsi. – 2017. – P.446.

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.

13. Shepida MV Deposition of silver on the silicon surface by galvanic substitution from aqueous solutions / M.V. Shepida // VII International conference of

students, graduate students and young scientists in chemistry and chemical technology. Collection of abstracts. – Kyiv, April 11–13, 2018 – P. 79.

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 – Kyiv. – 2018. – P.552.

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 // Young Scientists Conference at EastWest Chemistry Conference, 10-11 October 2018 – Lviv, 2018 –P.60.

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.

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 of Clusters and Nanostructured Materials (CNM-5), 22-26 October 2018 – Uzhgorod, 2018 – P. 230.

18. Shepida M.V. Modification of silicon surface by 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. – R. 250-253.

19. Tsubrivska M.V. Pulse electrodeposition of gold nanoparticles in dimethylformamide solution of $H[AuCl_4]$ / L.V. Sus, M.V. Tsubrivska, O.I. Kuntiyi, I.P. Mertsalo // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2014): Abstract book of participants in the International Research and Practice Conference, Lviv, 27-30 August 2014. – Lviv, 2014. –P. 394.

20. Shepida M.V. Formation of gold nanoparticles on silicon by pulsed electrolysis in DMSO / MV Shepida // IX International Scientific and Technical Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists "Chemistry and Chemical Technologies", April 24-26, 2019 – Dnipro, 2019. – P.113.

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 International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICFTNP-XVII), May 20-25, 2019. - Ivano-Frankivsk, 2019. - P. 226.

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. Kuntiy, 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ОСАДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ОСАДІВ МЕТАЛІВ (Ag, Au, Pd) НА ПОВЕРХНЮ КРЕМНІЮ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	13
1.1. Методи одержання наночастинок металів	13
1.1.1. Фізичні методи осадження наночастинок металів	14
1.1.2. Хімічні методи осадження наночастинок металів	15
1.1.3. Електрохімічні методи осадження наночастинок металів	17
1.1.4. Одержання наночастинок металів методом гальванічного заміщення.....	22
1.2. Електрохімічне осадження металів у середовищі органічних апротонних розчинників.....	27
1.3. Одержання наноструктур кремнію методом метал-активованого хімічного травлення	28
1.4. Висновки до розділу 1.....	32
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	35
2.1. Характеристика реактивів, матеріалів та приладів	35
2.1.1. Реактиви.....	35
2.1.2. Матеріали.....	37
2.1.3. Прилади.....	39
2.2. Методика проведення аналізів.....	41
2.2.1. Енергодисперсійний аналіз.....	41
2.2.2. Рентгенофлуоресцентний аналіз.....	42
2.3. Методика проведення досліджень та опис лабораторних установок.....	42
2.3.1. Методика осадження наночастинок металів (Ag, Au, Pd) на кремнії імпульсним електролізом у DMSO, DMF, PC розчинах.....	42
2.3.2. Методика нанесення наночастинок металів (Ag, Au, Pd)	44

гальванічним заміщенням	
2.3.3. Методика одержання наноструктур кремнію методом метал-активованого хімічного травлення.....	45
РОЗДІЛ 3. ОСАДЖЕННЯ НОНОСТРУКТУРОВАНИХ ОСАДІВ МЕТАЛІВ (Ag, Au, Pd) НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ З DMSO ТА DMF РОЗЧИНІВ.....	46
3.1. Дослідження впливу параметрів імпульсного режиму електролізу на швидкість осадження наночастинок металів у DMSO та DMF розчинах	46
3.1.1. Вплив значень катодного потенціалу на швидкість осадження наночастинок Ag, Pd, Au.....	46
3.1.2. Вплив концентрації іонів металів на швидкість осадження наночастинок Ag, Pd, Au.....	49
3.1.3. Вплив тривалості імпульсу та паузи на швидкість осадження наночастинок Ag, Pd, Au.....	50
3.2. Дослідження морфології осадів металів та геометрії частинок від параметрів імпульсного електролізу (концентрації та тривалості).....	52
3.2.1. Вплив значення катодного потенціалу на морфологію осадів Ag, Pd, Au, геометрію та розмір частинок.....	53
3.2.2. Вплив концентрації $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ та $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ на морфологію осадів Ag, Pd, Au, геометрію та розмір частинок.....	57
3.2.3. Вплив тривалості електроосадження на морфологію осадів Ag, Pd, Au, геометрію та розмір частинок.....	61
3.3. Висновки до розділу 3.....	67
РОЗДІЛ 4. ОСАДЖЕННЯ НОНОСТРУКТУРОВАНИХ ОСАДІВ МЕТАЛІВ (Ag, Au, Pd) НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ ГАЛЬВАНІЧНИМ ЗАМІЩЕННЯМ.....	70
4.1. Осадження металів (Ag, Au, Pd) на поверхню кремнію гальванічним заміщенням.....	70
4.1.1. Вплив концентрації AgNO_3 , $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ та $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ на морфологію осадів Ag, Pd, Au, геометрію та розмір частинок	72

4.1.2. Вплив тривалості процесу на морфологію осадів металів, геометрію та розмір частинок.....	78
4.1.3. Вплив температури на морфологію осадів металів, геометрію та розмір частинок	81
4.1.4. Вплив типу поверхні кремнію на морфологію осадів Pd	87
4.1.5. Вплив органічного апротонного розчинника на формування наноструктурованого осаду Pd.....	88
4.2. Принципова технологічна схема процесу осадження наночастинок металів методом гальванічного заміщення.....	90
4.3. Висновки до розділу.....	92
РОЗДІЛ 5. ВИКОРИСТАННЯ ОСАДЖЕНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ОСАДІВ (Ag, Au, Pd) ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ	95
5.1. Використання наноструктурованих осадів металів, осаджених імпульсним електролізом, для створення наноструктур кремнію заданих розмірів.....	95
5.1.1. Використання наноструктурованого срібла для отримання нанопоруватих структур кремнію.....	96
5.1.2. Використання наноструктурованого золота для отримання масиву нанодротів кремнію.....	98
5.1.3. Використання наноструктурованого паладію для отримання наноструктур кремнію (нанопор, нанодротів).....	99
5.2. Використання наноструктурованого осаду золота, одержаного гальванічним заміщенням, для створення наноструктур кремнію.....	102
5.3. Використання наноструктурованого осаду золота для підвищення раманівського сигналу високочутливих сенсорів SERS.....	105
5.4. Висновки до розділу 5.....	106
ВИСНОВКИ.....	108
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	110
ДОДАТКИ.....	126