

УДК 621.35

## МОДИФІКАЦІЯ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ НАНОЧАСТИНКАМИ ПАЛАДІЮ МЕТОДОМ СОНОГАЛЬВАНІЧНОГО ЗАМІЩЕННЯ

М. В. ШЕПІДА<sup>1</sup>, О. І. КУНТИЙ<sup>1</sup>, Ю. В. СУХАЦЬКИЙ<sup>1</sup>, М. Я. ГОЛОВЧУК<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Національний університет "Львівська політехніка";

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Наведено результати досліджень модифікації поруватого кремнію наночастинками паладію (PdNPs) соногальванічним заміщенням у флюоридовмісних диметилсульфоксидних розчинах. Встановлено, що впродовж гальванічного заміщення формуються сфероподібні наночастинки металу, рівномірно розподілені на поверхні пор. Виявлено, що з підвищенням тривалості процесу наночастинки паладію агрегують з утворенням тонкої плівки на поруватому кремнію.

**Ключові слова:** поруватий кремній, гальванічне заміщення, ультразвук.

The results of studies of the modification of porous silicon by palladium nanoparticles (PdNPs) by sonogalvanic replacement in fluoride-containing dimethylsulfoxide solutions are presented. It is established that spherical nanoparticles of metal are formed during galvanic substitution, evenly distributed on the pore surface. It is shown that with increasing duration of the process of sonogalvanic replacement, palladium nanoparticles agglomerate with the formation of a thin film on porous silicon.

**Keywords:** porous silicon, galvanic replacement, ultrasound.

**Вступ.** В останнє десятиріччя особливу увагу приділяють модифікації поруватого кремнію (PSi) наночастинками шляхетних металів [1, 2]. Поруватий кремній, модифікований наночастинками металів (PSi/MNPs), застосовують для сенсорів пестицидів [2], CO<sub>2</sub> [3], водню [4–6], глюкози [7], у термоплазмоніці [8], гетероструктурних сонячних елементах [9] тощо. Його функціональні властивості залежать від архітектури поруватих шарів, геометрії наночастинок металів та їх розподілу за розмірами та на поверхні пор. Архітектура залежить від методів та умов травлення кремнію, серед яких найуживаніші анодування [2, 10] та металактивоване хімічне травлення [11], а також умов осадження металів на PSi. Найбільш вивченими методами модифікації 3D поверхні кремнію наночастинками і наноструктурами металів є напилення [4], електрохімічне осадження [12] та гальванічне заміщення [1, 3, 6–9, 13–15], яке технологічно особливо перспективне, оскільки просте у виконанні та не потребує складного обладнання. Щоб запобігти протіканню побічних електрохімічних і хімічних процесів, використовують органічні апротонні розчинники [16–18]. Для підвищення швидкості осадження металів і забезпечення рівномірного розподілу наночастинок у порах кремнію гальванічне заміщення виконують в ультразвуковому (УЗ) полі [13]. Проте осадження наночастинок металів та їх наноструктур на поруватому кремнії в органічних апротонних розчинниках практично не досліджено. Тому нижче встановлено вплив УЗ поля на модифікацію поруватої поверхні кремнію наночастинками паладію методом гальванічного заміщення у диметилсульфоксидних розчинах.

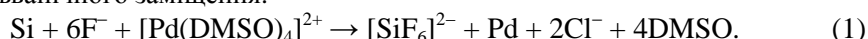
**Матеріали та методика експерименту.** Поруватий кремній одержували металактивованим травленням 30 min за відомою методикою [19].

Контактна особа: О. І. КУНТИЙ, e-mail: kunty@ukr.net

Осаджували паладій на його поверхню гальванічним заміщенням в УЗ полі з частотою 40 kHz упродовж 1...5 min при 20°C з розчину 2 mM Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ((Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Alfa Aesar) у диметилсульфоксиді (DMSO) у присутності HF (1 mass%). Після нанесення металу зразки промивали послідовно диметилсульфоксидом, ізопропанолом, ацетоном і висушували при 60°C.

Морфологію і склад осаду на кремнієвій поверхні вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Зображення модифікованої поверхні отримували, реєструючи вторинні електрони скануванням електронним пучком з енергією 20 keV. Хімічний склад осадів досліджували за результатами енергодисперсійного аналізу (EDX).

**Результати та їх обговорення.** Осадження паладію на кремнієву поверхню в флюорорвмісних диметилсульфоксидних розчинах можна подати як сумарну реакцію гальванічного заміщення:



Для осадження наночастинок металів використовують розчини з дуже малою концентрацією йонів металу. Зокрема, під час осадження наночастинок паладію вміст його солей становить ~ 2 mM [2, 14]. Тому перебіг на поруватій кремнієвій поверхні електрогенерувальної реакції на анодних ділянках



і реакції електрохімічного відновлення



– на катодних контролює дифузія, яка стабілізує процес та сприяє рівномірному розподілу PdNPs у поруватому шарі.

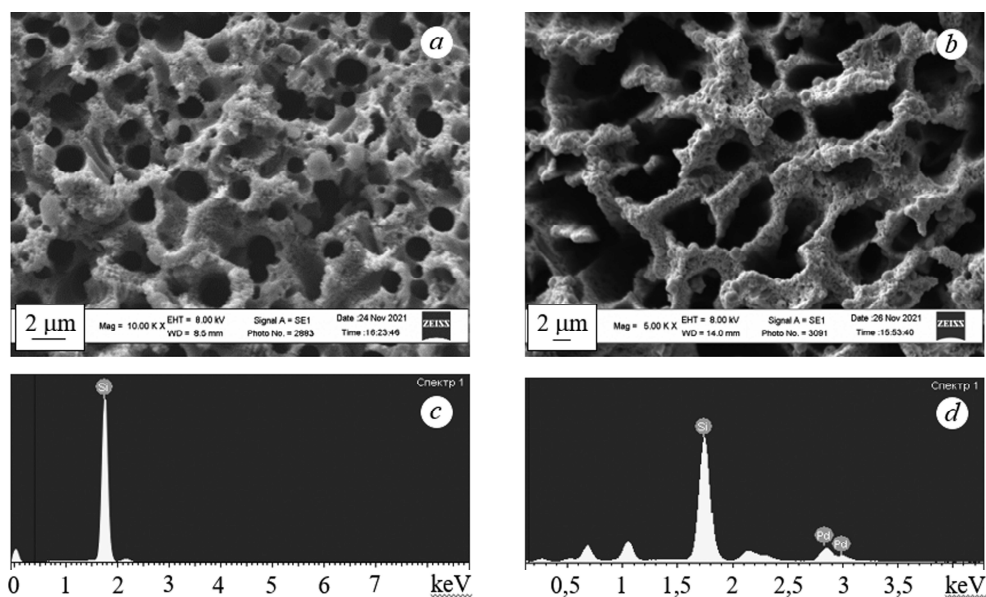


Рис. 1. SEM зображення поруватій поверхні кремнію, одержаної хімічним травленням упродовж 30 min (a) та модифікованої наночастинками PdNPs (b) та EDX (c, d).

Fig. 1. SEM image of porous silicon surface, obtained by chemical etching for 30 min (a) and modified by PdNPs (b) and EDX (c, d) nanoparticles.

Комплексний ефект УЗ поля, що проявляється генерацією турбулентності мікроструменів та ударних хвиль [20], сприяє підвищенню масообміну в об'ємі розчину та, зокрема, швидкості масоперенесення до анодних і катодних ділянок; швидкості електрохімічних реакцій (2), (3); послабленню адсорбції. Тому під час

соногальванічного заміщення паладію формуються наночастинки металу, які рівномірно розподіляються на поверхні PSi (рис. 1).

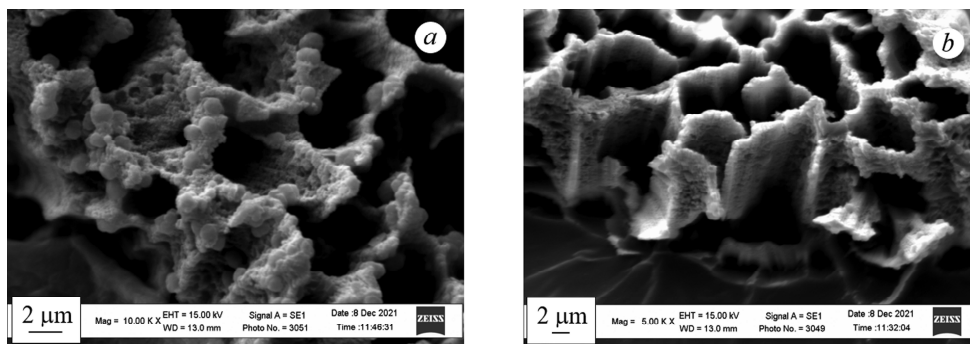


Рис. 2. СЕМ зображення модифікованої поверхні поруватого кремнію наночастинками паладію з розчину 2 мМ  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  у DMSO зверху (а) та в перерізі (b).

Fig. 2. SEM image of the modified surface of porous silicon with palladium nanoparticles from solution 2 mM  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  in dymethylsulfide above (a) and in the cross-section (b).

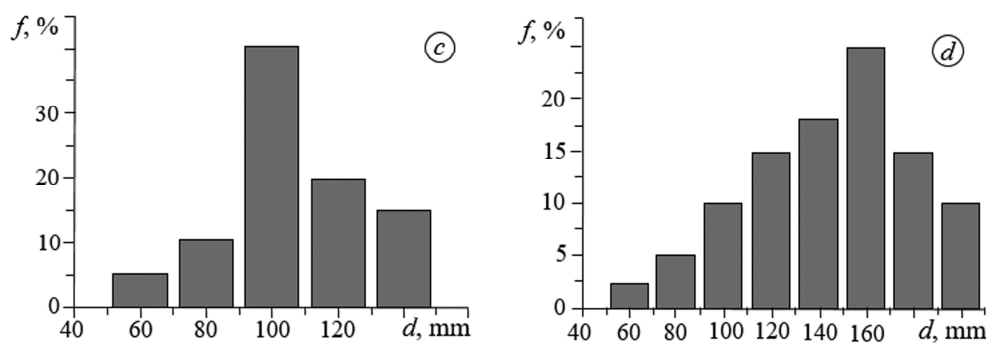
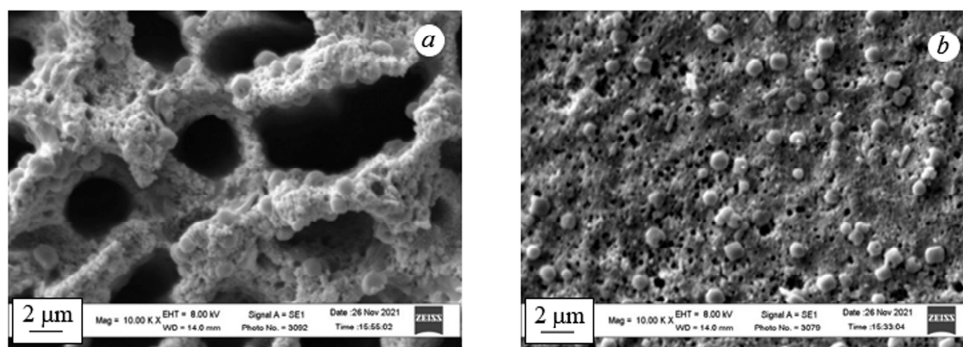


Рис. 3. СЕМ зображення модифікованої поруваті поверхні кремнію наночастинками паладію впродовж 1 (а) та 5 min (b) та відповідні гістограми розподілу наночастинок PdNPs за розмірами (c, d).

Fig. 3. SEM images of the modified porous silicon surface with palladium nanoparticles for 1 (a) and 5 min (b) and the corresponding histograms of PdNPs distribution nanoparticles by size (c, d).

Наночастинки паладію осідають у вигляді сферичних частинок діаметром  $\sim 200$  nm у порах (PSi) діаметром  $\sim 2$   $\mu\text{m}$  і глибиною  $\sim 8$   $\mu\text{m}$  (рис. 2). Тенденцію до формування сфероїдів PdNPs можна пояснити впливом органічного розчинника. Зокрема, високондонорні молекули DMSO утворюють стійкі сольвати  $[\text{Pd}(\text{DMSO})_4]^{2+}$ , які викликають катодну поляризацію процесу (3). Окрім того, молекули органіч-

ного апротонного розчинника утворюють поверхневі комплекси з наночастинками металу, що зумовлює своєрідний “згладжувальний” ефект [21].

Зі збільшенням тривалості соногальванічного заміщення поверхня підкладки заповнюється наночастинками паладію (рис. 2b). Зокрема, якщо за осадження 1 min середній діаметр наночастинок паладію 200 nm, то за 5 min вони агломерують, утворюючи тонку порувату плівку. Причому одночасно зі збільшенням розмірів пори з’єднуються між собою (рис. 3).

### ВИСНОВКИ

Соногальванічним заміщенням паладію на поруватий кремній у флюоридовмісних диметилсульфоксидних розчинах забезпечено рівномірне осадження наночастинок металу на поверхню мікропор. Зі збільшенням тривалості процесу наночастинки паладію агломерують з формуванням тонкої плівки на поверхні кремнію.

*Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України. Договір 2020.02/0309 (№ 0120U105247 “Дизайн поліфункціональних наноструктурованих моно- та біметалів з електрокаталітичними та антимікробними властивостями”.*

1. Lahlouh B., Al-Husseini A., and Eniyazi A. Structural and light trapping properties of nanoporous silicon micro-pyramid patterns encrusted with silver nanoparticles // *Appl. Nanosci.* – 2019. – **10**, № 1. – P. 117–126. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01054-w>.
2. Immersion-plated palladium nanoparticles onto meso-porous silicon layer as novel SERS substrate for sensitive detection of imidacloprid pesticide / A. M. Al-Syadi, M. Faisal, F. A. Harraz, M. Jalalah, and M. Alsaiani // *Sci. Rep.* – 2021. – **11**, № 1. – Article number: 9174. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88326-0>.
3. Alwan A. M. and Dheyab A. B. Room temperature CO<sub>2</sub> gas sensors of AuNPs/mesoPSi hybrid structures // *Appl. Nanosci.* – 2017. – **7**, № 1. – P. 335–341. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0573-z>
4. Fast and reversible hydrogen sensing properties of Pd/Mg thin film modified by hydrophobic porous silicon substrate / A. Sanger, A. Kumar, S. Chauhan, Y. K. Gautam, and R. Chandra // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2015. – **213**. – P. 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.098>.
5. Development of Pd–Pt functionalized high performance H<sub>2</sub> gas sensor based on silicon carbide coated porous silicon for extreme environment applications / S. Mourya, A. Kumar, J. Jaiswal, G. Malik, B. Kumar, and R. Chandra // *Sens. Actuators: B. Chem.* – 2019. – **283**. – P. 373–383. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.042>.
6. Rahimi F. and Irajizad A. Effective factors on Pd growth on porous silicon by electroless-plating: Response to hydrogen // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2006. – **115**. – P. 164–169.
7. In situ synthesis of silver nanoparticles on porous silicon nanostructure through galvanic displacement reaction and its application in construction of glucose screen printed sensor / F. Allahnouri, K. Farhadi, H. Eskandari, R. Molaie, M. M. Abarghoui, and M. Forough // *Micro Nano Lett.* – 2018. – **13**, № 10. – P. 1431–1436. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5242>.
8. Nanostructured copper/porous silicon hybrid systems as efficient sound-emitting devices / G. Recio-Sánchez, K. Namura, M. Suzuki, and R. J. Martín-Palma // *Nanoscale Res. Lett.* – 2014. – **9**. – P. 487–492. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-487>.
9. Perfect incorporation of AuNPs on the p–n+porous silicon for highly-efficient solar cells / A. B. Dheyab, L. A. Wali, A. M. Alwan, and I. A. Naseef // *Optik*. – 2019. – **198**. – Article number: 163317.
10. Kim H. and Cho N. Morphological and nanostructural features of porous silicon prepared by electrochemical etching // *Nanoscale Res. Lett.* – 2012. – **7**, № 1. – Article number: 408.
11. Fabrication of black silicon via metal-assisted chemical etching. A review / M. Y. Arafat, M. A. Islam, A. W. B. Mahmood, F. Abdullah, M. Nur-E-Alam, T. S. Kiong, and N. Amin // *Sustainability*. – 2021. – **13**, № 19. – Article number: 10766. <https://doi.org/10.3390/su131910766>.

12. *Copper* electrodeposition on silicon electrodes / F. Lima, U. Mescheder, C. Müller, H. Reinicke // *Int. J. Surf. Sci. Eng.* – 2018. – **12**, № 2. – P. 99–118.
13. *Nativ-Roth E., Rechav K., and Porat Z.* Deposition of gold and silver on porous silicon and inside the pores // *Thin Solid Films.* – 2016. – **603**. – P. 88–96.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.020>.
14. *Alwan A. M., Wali L. A., and Zayer M. Q.* A new approach of pH-IEGFET sensor based on the surface modification of macroporous silicon with palladium nanoparticles // *Opt. Quant. Electron.* – 2020. – **52**. – Article number: 227.
15. *Alwan A. M., Yousif A., and Wali L. A.* The growth of the silver nanoparticles on the mesoporous silicon and macroporous silicon: A comparative study // *Indian J. Pure Appl. Phys.* – 2017. – **55**, № 11. – P. 813–820.
16. *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, and S. Korniy // *Adv. Mat. Sci. Eng.* – 2019. – Article ID 2629464. – P. 7.
17. *Deposition* of nanostructured metals on the surface of silicon by galvanic replacement: A mini-review / O. I. Kuntiyi, G. I. Zozulya, M. V. Shepida, and S. I. Nichkalo // *Питання хімії та хім. технології.* – 2019. – № 3. – P. 74–82.
18. *Deposition* of gold nanoparticles on silicon in the pulse mode of electrolysis in a DMSO solution / M. V. Shepida, O. I. Kuntiyi, O. Ya. Dobrovets'ka, S. A. Kornii, and Yu. I. Eliyashev-s'kyi // *Materials Science.* – 2019. – **55**, № 2. – P. 417–423.
19. *Silicon* nanostructures produced by modified MacEtch method for antireflective Si surface / S. Nichkalo, A. Druzhinin, A. Evtukh, O. Bratus', and O. Steblova // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – **12**, № 1. – Article number: 106. DOI 10.1186/s11671-017-1886-2
20. *Sonoelectrochemistry* for energy and environmental applications / J. Theerthagiri, J. Madhavan, S. J. Lee, M. Y. Choi, M. Ashokkumar, and B. G. Pollet // *Ultrason. Sonochem.* – 2020. – **63**. – Article number: 104960. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.104960>
21. *Formation* of palladium nanoparticles under pulse current in a dimethylformamide solution / V. I. Pokhmurskii, O. I. Kuntiyi, S. A. Kornii, O. I. Bilan', and E. V. Okhermchuk // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2011. – **47**. – P. 59–62.

*Одержано 08.12.2021*