

Сонохімічний синтез частинок діоксиду кремнію із карбїду кремнію у водному розчині

М. Закіров*, О. Коротченков, Я. Рибак

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

(Одержано 30.06.2016, опубліковано online 29.11.2016)

У роботі запропоновано новий метод отримання нанорозмірних частинок SiO₂ шляхом сонохімічної реакції у суміші SiC в дистильованій воді. Спектри FTIR виявляють піки поглинання, характерні для різних мод коливання в аморфному SiO_x. Аналіз спектру оптичного пропускання дозволив встановити наявність трьох провалів у спектрі із енергіями 2.9, 3.6 та 4.1 еВ, що можна пов'язати із кисневими центрами та піроксидними радикалами ≡Si-O-O•; смугою, що реалізується у ланцюжку ≡Si-O-Si≡ та точковими дефектами в ≡Si-O-Si-O-Si≡, відповідно.

Ключові слова: Сонохімічна реакція, Діоксид кремнію, Спектроскопія FTIR.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(1)).04002

PACS numbers: 81.05.Gc, 61.46.Hk, 81.07.Wx,
81.16.Be, 43.35.Vz

1. ВСТУП

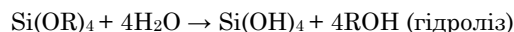
Оксиди металів відіграють важливу роль у різноманітних сферах фізики, хімії, матеріалознавства. Оксиди металів використовуються для виготовлення сенсорів, п'єзоелектричних елементів, елементів живлення, а також для покриття та пасивації поверхні та каталізу [1]. Як наслідок, оксиди перехідних металів знайшли широке використання у магнетоелектроніці, фото- та сонячних елементах, газових сенсорах.

Діоксид кремнію є предметом інтенсивних досліджень, що викликано його фізико-хімічними властивостями. Діоксид кремнію існує у різноманітних кристалічних формах: найбільш вивчений – кварц, кристобалит, тридимит, стишовит і коесит, проте найбільш розповсюджений аморфний діоксид кремнію. Властивості діоксиду кремнію змінюються в залежності від його чистоти, форми, розміру, розподілу за розмірами частинок, сформованих переходів [2-9].

Діоксид кремнію може бути отриманий різними методами: золь-гель [10], осадження із рідкої фази [11], напилення та осадження із газової фази [12]. Особливий інтерес спрямований на синтез кристалічного та однорідного матеріалу для застосування в мікроелектроніці, оптичних, електричних областях. Золь-гель метод продемонстрував гнучкість шляху синтезу, а також можливість отримання різноманітних конфігурацій, таких як монолітні блоки, покриття, волокна та плівки для застосування в оптичних приладах. Сіль металу піддається гідролізу та реакції поліконденсації з утворенням гелеподібної колоїдної суспензії, що складається із розчинника та твердої фази оксиду металу, морфологію якого можна змінювати від дискретних частинок до неперервних полімерних сіток [13]. До переваг золь-гель методу відносять можливість контролювання розмірів та дисперсії частинок при низьких температурах.

Нанорозмірні частинки діоксиду кремнію із високою питомою поверхнею були отримані із використанням розчину силікату натрію у воді та хлорводню [14]. Більшість методів синтезу нанорозмірного

діоксиду кремнію та структур на основі діоксиду кремнію базуються на гідролізі тетраетилортосилікату (ТЕОС) [15]. У загальному випадку отримання діоксиду кремнію із ТЕОС складається із двох кроків: гідроліз ТЕОС із формуванням кремнієвих кислот, та конденсація у результаті розкладу кремнієвих кислот. Синтез діоксиду кремнію можна представити у наступному вигляді [16, 17]:



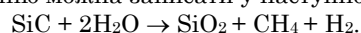
Одним із методів отримання низькорозмірних напівпровідникових кристалів виступає сонохімічний синтез. В основі сонохімічного методу синтезу напівпровідникових кристалів лежить явище кавітації. При колапсі «гарячої бульбашки» досягаються температури 5000К та тиски у 1000 атм [18-21].

Дана робота присвячена першій демонстрації можливості отримання частинок SiO₂ сонохімічним методом.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Для синтезу діоксиду кремнію в даній роботі використовувались карбїд кремнію SiC (техн. > 98 % F150 розмір зерна ~ 100 мкм) та дистильована вода.

Синтез здійснювався з використанням сонохімічної реакції, для проведення якої 40 мл дистильованої води поміщалося у сонохімічний реактор. Після цього у сонохімічний реактор вводилося 1 г карбїду кремнію. Частота опромінення (25-30 кГц) підбиралась та регулювалась для отримання кавітації у хімічному розчині. Сонохімічна реакція протікала на протязі 120 хв. Після цього реакційна суміш перемішувалась із сонохімічного реактора. Осад карбїду кремнію, що не вступив у сонохімічну реакцію, відділявся від розчину діоксиду кремнію седиментацією. У загальному випадку реакцію отримання діоксиду кремнію можна записати у наступному вигляді:



* zakyrov@gmail.com

Механізм формування діоксиду кремнію в такій сонохімічній реакції ілюструється на рис. 1.

Хімічний склад синтезованого діоксиду кремнію аналізувався з використанням методу інфрачервоної (ІЧ)-спектроскопії. Спектри ІЧ поглинання досліджувались у діапазоні 400-4000 cm^{-1} на спектрометрі Spectrum BX-II FTIR Perkin Elmer. При цьому синтезований діоксид кремнію висушувався та досліджувався у формі порошку. Спектри оптичного поглинання реєструвались за допомогою монохроматора МДР-23 та водневої лампи в якості джерела світла. Оптичне поглинання реєструвалось без додаткової обробки отриманого розчину частинок діоксиду кремнію у воді.

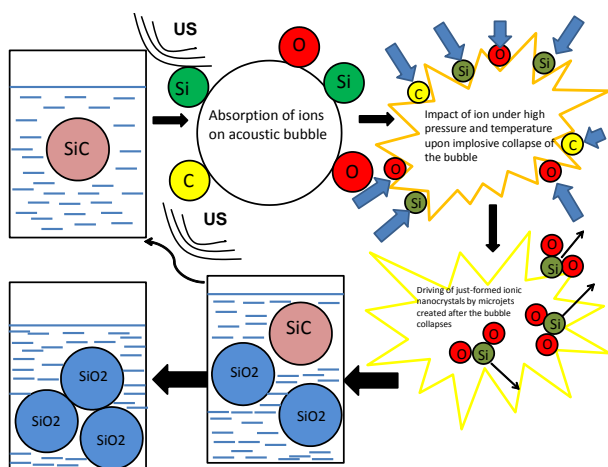


Рис. 1 – Механізм росту кристалів діоксиду кремнію при сонохімічній реакції

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Типовий спектр ІЧ-пропускання синтезованого діоксиду кремнію наведено на рис. 2. Зареєстровані піки FTIR добре узгоджуються із результатами попередніх досліджень SiO_2 [10, 22-25], а також виявляють присутність залишку карбиду кремнію, що не вступив у хімічну реакцію.

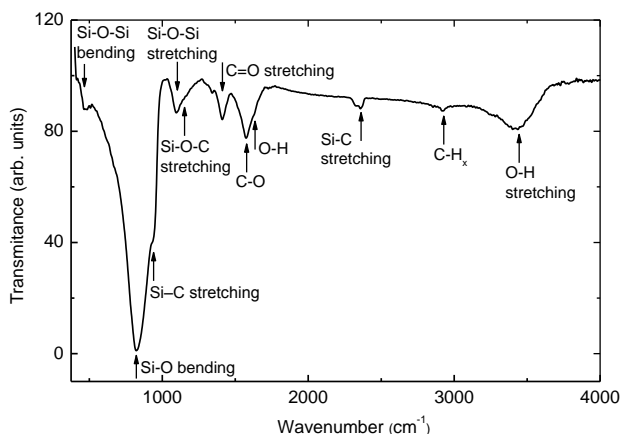


Рис. 2 – Спектр ІЧ пропускання сонохімічно синтезованого зразку діоксиду кремнію

Пік на 454 cm^{-1} із вібраційним розтягом Si-O-Si спостерігався у аморфному SiO_x . Піки на 822 cm^{-1} та 934 cm^{-1} відносяться відповідно до коливань у Si-O-

Si та вібраційного розтягу Si-C зв'язків у кристалічній фазі карбиду кремнію.

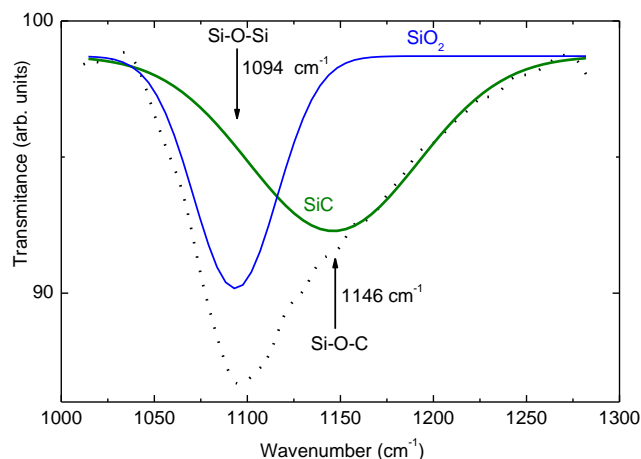


Рис. 3 – Виділення коливальних смуг діоксиду кремнію та карбиду кремнію (лінії) із фрагменту спектру FTIR на рис. 2 (пунктир)

Смуга в спектральній області $1050\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ більш детально розгорнута на рис. 3 (пунктирна лінія). Очевидно, що ця смуга формується накладанням двох коливальних мод, асиметричним розтягом у Si-O-Si та розтягом у Si-O-C із відповідними піками на 1094 cm^{-1} та 1146 cm^{-1} (суцільні лінії на рис. 3).

Смуга спектру FTIR, поданого на рис. 2, із максимумом на 2356 cm^{-1} у літературі співвідноситься із коливаннями розтягу у карбіді кремнію. Піки на 1405 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} та 3442 cm^{-1} пов'язуються із коливаннями C=O, C-O, O-H, C-H_x та O-H, відповідно. Очевидно, що дані моди коливань утворились внаслідок абсорбції відповідних молекулярних сполук на поверхні синтезованого зразку. На рис. 4 схематично представлено структуру синтезованого зразку із зазначеними абсорбованими сполуками. Також на рис. 4 наведено відповідні значення максимумів піків, представлених у спектрі FTIR на рис. 2, та вказано комплекс, що формує певну моду коливання. Таким чином, дані рис. 2-4 підтверджують формування діоксиду кремнію у запропонованому в даній роботі сонохімічному синтезі.

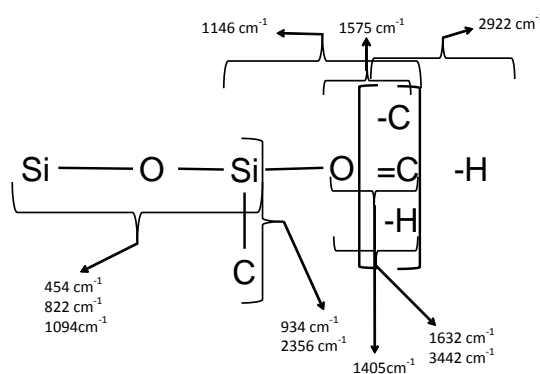


Рис. 4 – Схематичне представлення синтезованого зразку SiO_2 із абсорбованими сполуками та представленням відповідних мод коливань

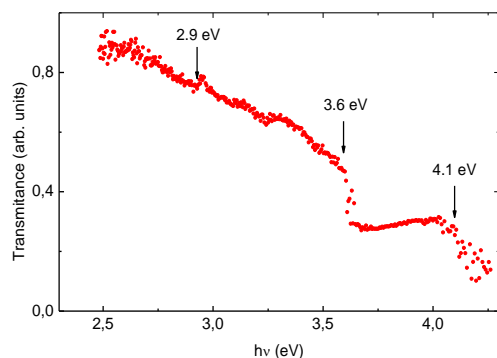


Рис. 5 – Спектр оптичного пропускання синтезованого діоксиду кремнію у розчині води

Згідно літературних даних, для карбїду кремнію ширина забороненої зони становить 2.3-2.4 eV (полїтип 3C-SiC) [26], 3.0-3.3 eV (4H-SiC та 2H-SiC) [27, 28], 3.0 eV (6H-SiC) [29]. Для діоксиду кремнію, ширина забороненої зони становить 7.8-9 eV [30, 31]. Однак, у діоксиді кремнію також проявляються піки поглинання у діапазоні 1.6-7.7 eV [32-34], що реалізуються за рахунок різноманїтних комплексів об'ємних та поверхневих дефектів. Також для нанорозмірного діоксиду кремнію спостерігається залежність положення зазначених піків від розмірів частинки [33].

На рис. 5 наведено спектр оптичного пропускання синтезованого зразку у діапазоні 4.5-2 eV. Видно, що спостерігаються три основних смуги на 2.9 eV, 3.6 eV та 4.1 eV. Смугу біля 4.1 eV співвідносять із кисневими центрами (non-bridging oxygen hole center) [35], а також із піроксидними радикалами $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$ [36]. Смугу на 3.6 eV можна співставити із відомою смугою, що реалізується у ланцюжку $\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ [32]. Смуга на 2.9 eV може бути пов'язана із точковими дефектами в зв'язаних парах атомів Si (point defects in dicoordinated silicon lone pair, $\equiv\text{Si-O-Si-O-Si}\equiv$) [33, 35]. Відзначимо, що саме за рахунок поглинання у цих смугах формується спектри фотолюмінесценції нанорозмірного діоксиду кремнію у видимому діапазоні [35].

Таким чином, в роботі вперше показана можливість отримання частинок SiO_2 сонохімічним методом використовуючи у якості прекурсору карбїд кремнію. Молекулярну структуру синтезованого діоксиду кремнію підтверджує отриманий спектр інфрачервоного поглинання. Найінтенсивніші моди коливань відповідають коливанням Si-O-Si у аморфному SiO_x , Si-O-Si та Si-C у кристалічній фазі карбїду кремнію відповідно, асиметричним розтягом у Si-O-Si та розтягом у Si-O-C.

Сонохимический синтез частиц диоксида кремния из SiC в водном растворе

М. Закиров, О. Коротченков, Я. Рыбак

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина

В работе предложен новый метод получения наноразмерных частиц SiO_2 с помощью сонохимической реакции в смеси SiC в дистиллированной воде. Спектры FTIR обнаруживают пики поглощения, характерные для разных мод колебания в аморфном SiO_x . Анализ спектров оптического поглощения позволил выявить три характерных провала с энергиями 2.9, 3.6 и 4.1 эВ, что можно связать с кислородными центрами и пироксидными радикалами $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$; полосой что реализуется в $\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ и точечными дефектами в $\equiv\text{Si-O-Si-O-Si}\equiv$, соответственно.

Ключевые слова: Сонохимическая реакция, Диоксид кремния, Спектроскопия FTIR.

Sonochemical Synthesis of the Silica Particles from SiC in Water Solution

M. Zakirov, O. Korotchenkov, Ya. Rybak

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska st., 01601 Kyiv, Ukraine

The paper presents a new method of producing nanosized SiO_2 particles by a sonochemical reaction in a mixture of SiC in distilled water. FTIR spectra exhibit absorption peaks characteristic of different modes of oscillation in the amorphous SiO_x . Optical transmittance spectra demonstrate three characteristics components with energies of 2.9, 3.6 and 4.1 eV, which correspond to non-bridging oxygen hole center and $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$; band at 3.6 eV associated to chain $\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ and point defects in dicoordinated silicon lone pair, $\equiv\text{Si-O-Si-O-Si}\equiv$, respectively.

Keywords: Sonochemical reaction, Silicon dioxide, FTIR spectroscopy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. Li, L. Guan, Z. Xu, Y. Zhao, J. Sun, J. Wu, and N. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **389**, 705 (2016).
2. L. Tang, J. Cheng, *Nano Today* **8**, 290 (2013).
3. N. Cheng, P. Liu, S. Bai, Z. Yu, W. Liu, S.-S. Guo, X.-Z. Zhao, *J. Power Sources* **321**, 71 (2016).
4. Ü.Ö. Akkaya Arner, *Int. J. Light Electron Opt.* **127**, 6439 (2016).
5. S. Mou, Y. Lu, Y. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **384**, 258 (2016).
6. A. Khaloo, M.H. Mobini, P. Hosseini, *Constr. Build. Mater.* **113**, 188 (2016).
7. X. Yuan, L. Cheng, Y. Zhang, S. Guo, L. Zhang, *Mater. Des.* **92**, 563 (2016).
8. X. Yuan, L. Cheng, L. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **680**, 604 (2016).
9. W. Walke, Z. Paszenda, T. Pustelny, Z. Opilski, S. Drewniak, M. Kościelniak-Ziemniak, M. Basiaga, *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* **63**, 155 (2016).
10. M. Houg, Y. Wang, C. Huang, S. Huang, J.-H. Horng, *Solid. State. Electron.* **44**, 1917 (2000).
11. J. Pérez-Bueno, R. Ramirez-Bon, Y. Vorobiev, F. Espinoza-Beltrán, J. González-Hernández, *Thin Solid Films* **379**, 57 (2000).
12. V. Bhatt, S. Chandra, *J. Micromechan. Microengineering* **17**, 1066 (2007).
13. I.A. Rahman, V. Padavettan, *J. Nanomater.* **2012**, 132424 (2012).
14. S. Ui, S. Lim, *J. Cermic Process. Res.* **10**, 4 (2009).
15. S. Zheng, C. Shen, M. Alunbate, J. Deng, L. Wang, Z. Han, H. Tang, *Prog. Org. Coatings* **76**, 425 (2013).
16. K.S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino, *J. Colloid Interface Sci.* **289**, 125 (2005).
17. S.K. Park, K.Do. Kim, H.T. Kim, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **197**, 7 (2002).
18. K.S. Suslick, *Faraday Discuss.* **170**, 411 (2014).
19. Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, *Desalination* **277**, 1 (2011).
20. J. Zhu, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **12**, 73 (2000).
21. P. Mishra, R.S. Yadav, A.C. Pandey, *Ultrason.-Sonochemistry* **17**, 560 (2010).
22. X.Le Guével, B. Hötzer, G. Jung, M. Schneider, *J. Mater. Chem.* **21**, 2974 (2011).
23. W. Tansub, K. Tuitemwong, P. Limsuwan, S. Theparoonrat, P. Tuitemwong, *J. Nanomater.* **2012**, 865186 (2012).
24. J.-D. Brassard, D. K. Sarkar, J. Perron, *Appl. Sci.* **2**, 453 (2012).
25. C. Jiang, Y. Zhang, Q. Wang, T. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **129**, 2959 (2013).
26. J. López-Vidrier, P. Löper, M. Schnabel, S. Hernández, M. Canino, C. Summonte, S. Janz, B. Garrido, *Sol. Energy Mater. Sol. C.* **144**, 551 (2016).
27. W. Li, J. Zhao, D. Wang, *Solid State Commun.* **205**, 28 (2015).
28. Y. Zhang, N. Lin, Y. Li, X. Wang, H. Wang, J. Kang, R. Wilks, M. Bär, R. Mu, *Sci. Rep.* **6**, 23106 (2016).
29. B. Adeli, F. Taghipour, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, Q118 (2013).
30. J.S. Sanjeev Kumar Gupta, J.A. Sanjeev Kumar Gupta, *Physics and Technology of Silicon Carbide Devices* (InTech, 2012).
31. R.J. Trew, *Handbook of RF and Microwave Power Amplifiers* (Cambridge University Press, Cambridge, 2011).
32. C. Anastasescu, M. Zaharescu, D. Angelescu, C. Munteanu, V. Bratan, T. Spataru, C. Negrila, N. Spataru, I. Balint, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **159**, 325 (2017).
33. I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C.S. Sipaut, J. Ismail, C.K. Chee, *Mater. Chem. Phys.* **114**, 328 (2009).
34. M. Jafarzadeh, I.A. Rahman, C.S. Sipaut, *Ceram. Int.* **36**, 333 (2010).
35. A.-M. El-Sayed, K. Tanimura, A.L. Shluger, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 265501 (2015).