

05

## Синтез и свойства полых наночастиц диоксида кремния

© А.В. Номоев

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

E-mail: nomoevav@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2011 г.

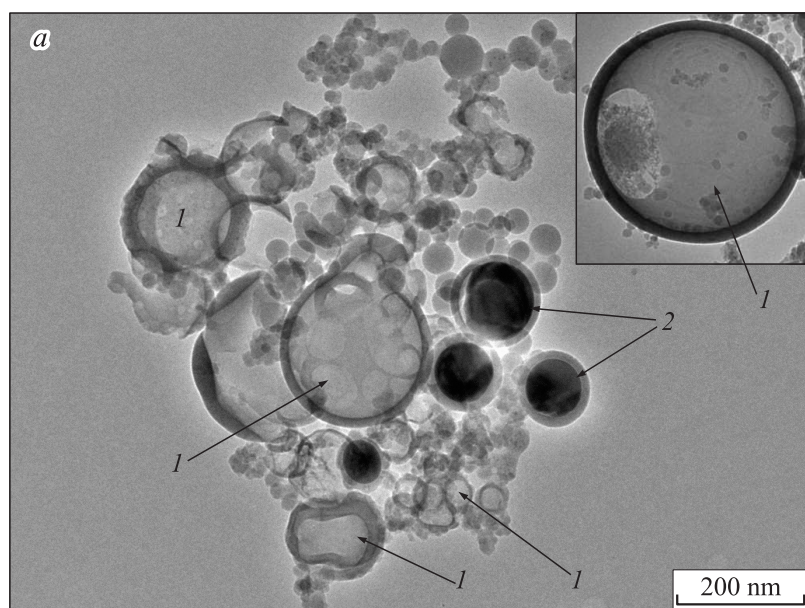
Используя в качестве основы (прекурсора) частицы ядро-оболочка  $\text{Cu@SiO}_2$  получены полые наночастицы диоксида кремния. Впервые предложена и реализована последовательность их получения: нагрев до  $T = 400^\circ\text{C}$ , проведение нанохимической реакции по отделению оксидов меди от полых наночастиц. Характеризация полученных наночастиц проведена просвечивающей электронной микроскопией. Обсуждаются механизмы образования полых наночастиц диоксида кремния.

В последние годы с целью повышения скорости передачи информации в микросхемах повышают частоту электромагнитных волн. Для этого необходима подложка с очень низкой диэлектрической проницаемостью, чтобы уменьшить паразитную емкость, создаваемую в цепи между подложкой и проводниками. Таким свойством обладают полые наноструктуры (hollow structures) из диоксида кремния, напыленные на кремниевую подложку [1]. Уменьшение диэлектрической проницаемости такой системы происходит вследствие заполнения пустот в наночастице воздухом, как известно, со значением диэлектрической проницаемости, близким к единице. Кроме этого, эффект уменьшения диэлектрической проницаемости, обусловленный добавлением полых наночастиц в покрытие, приводит к уменьшению коэффициента отражения света в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (UV-Visible) [2]. Этот эффект используется для создания антиотражающих покрытий. Уменьшение теплопроводности наполненных полыми диэлектрическими частицами материалов, увеличение их эластичности также являются важными свойствами с практической точки зрения. Такие наночастицы перспективны как средство доставки активных веществ, например лекарств к нужному органу с лечебной целью, формирования его изображения и меток [3], уменьшают воспламеняемость

веществ. Известные в настоящее время полые наночастицы диоксида кремния „SiliNax“ [4] обладают рекордно высокой удельной поверхностью вплоть до  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , низкой плотностью —  $30\text{--}70 \text{ g/l}$ , высокой пористостью, обладают специфическим объемом пор —  $9\text{--}13 \text{ mm}^3/\text{g}$  и способностью поглощать большое количество жидкости (поглощение воды —  $360\text{--}400 \text{ ml}$  на  $100 \text{ граммов}$  нанопорошка). Используя данные наночастицы в качестве структурных полых элементов можно создавать перспективные устройства различного функционального назначения.

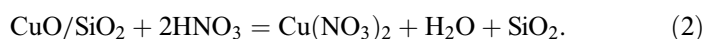
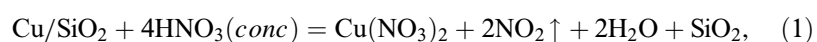
В настоящее время подобные структуры получают следующим образом. Используют матрицу — наноразмерные частицы полимера, покрывают их био- и химическими способами раствором веществ, содержащим кремний. Ядро полученной частицы ядро-оболочка (полимер@ $\text{SiO}_2$ ) растворяется. Сообщается об использовании в качестве матрицы заряженных капель микроэмульсии [5]. Многие из путей синтеза матриц и полых структур основаны на растворных методах, в которых концентрация прекурсора мала (в миллимолярном диапазоне) и, соответственно, производительность полых структур, как правило, очень низкая. Эта проблема синтеза полых структур до сих пор не решена [6].

В наших предыдущих работах [7,8] впервые получены медные наночастицы в оболочке диоксида кремния физическим способом. Наночастицы получены методом испарения вещества релятивистским пучком электронов с последующей конденсацией паров в потоке транспортного газа. Энергия пучка электронов —  $1.4 \text{ MeV}$ . Сила тока в пучке до  $20 \text{ mA}$ . Существенные отличия этого способа получения в его высокой производительности ( $1\text{--}10 \text{ kg/h}$  нанопорошка), что на порядок и более превышает производительность известных способов, и в чистоте получаемого нанопорошка. Синтез наночастиц третьего поколения — полых частиц, осуществлен на основе полученных по высокопроизводительному способу частиц ядро-оболочка  $\text{Cu@SiO}_2$ . Характеризация полученных наночастиц проведена методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), микроскопии с высокой разрешающей способностью (HRTEM), электронной микродифракции (SAED), энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом (EDX). Эти методы реализованы на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония, ускоряющее напряжение  $200 \text{ kV}$ , разрешение  $0.14 \text{ nm}$ ), оборудованном энергодисперсионным (EDX) спектрометром (разрешение по энергии  $130 \text{ eV}$ , пространственное разрешение  $1 \text{ nm}$ ). На изображении ТЕМ (рис. 1, а) наблюдаются полые частицы диоксида



**Рис. 1.** *a* — ТЕМ-изображение пустотелых наночастиц диоксида кремния (1) и медьсодержащих оболочечных частиц (2); *b* — ТЕМ-изображение Cu@SiO<sub>2</sub>. Облучение электронным пучком микроскопа. Образование пустоты 2 (hollow) в ядре частицы Cu@SiO<sub>2</sub>.

кремния и медьсодержащие частицы. По нашему мнению, в процессе образования таких частиц участвует по меньшей мере два механизма: первый основан на диффузии Киркендалла, обнаруженной для наноразмерных структур в 2004 г. [9,10], а второй — выход расплавленного медного ядра через дефектные места оболочки. В обоих процессах происходит нагрев наночастиц с образованием порошка, состоящего из композитов меди и кремния (Cu/CuO/Si). Вышедшее за пределы оболочки ядро удалено из порошка по следующим нанохимическим реакциям:



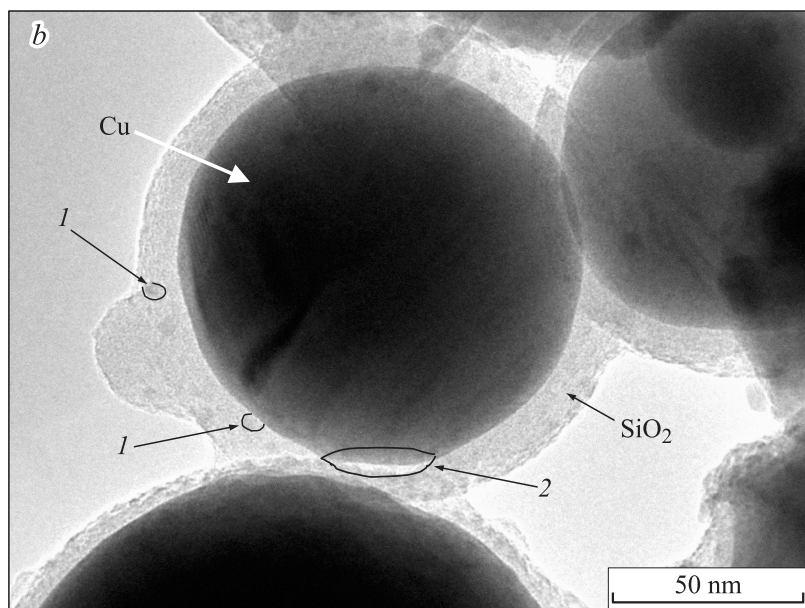
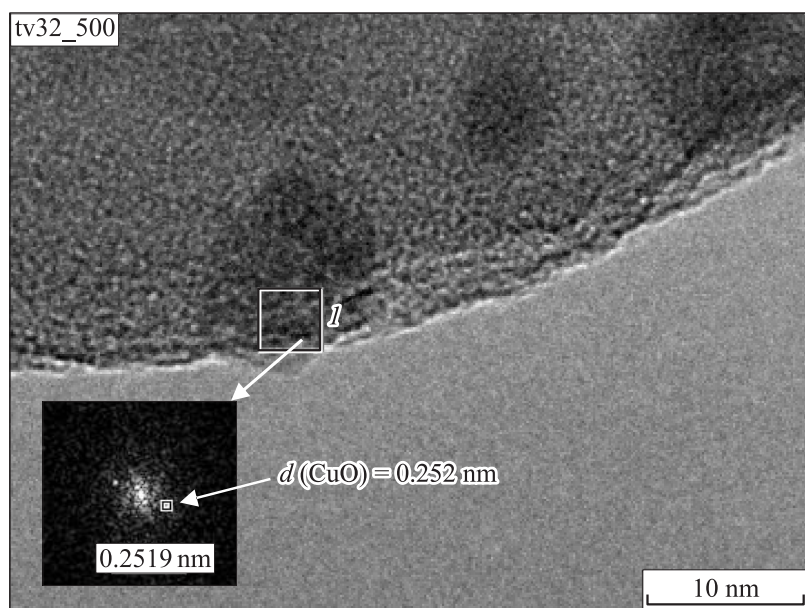


Рис. 1 (продолжение).

Диффузия меди через оболочку наблюдается под облучением наночастицы электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа. Диффузия меди в диоксид кремния хорошо изучена, так как медные проводники в микросхемах с целью уменьшения электрической емкости проводящих линий наносятся на подложку из диоксида кремния. Механизм диффузии меди в диоксид кремния является междуузельным [11].

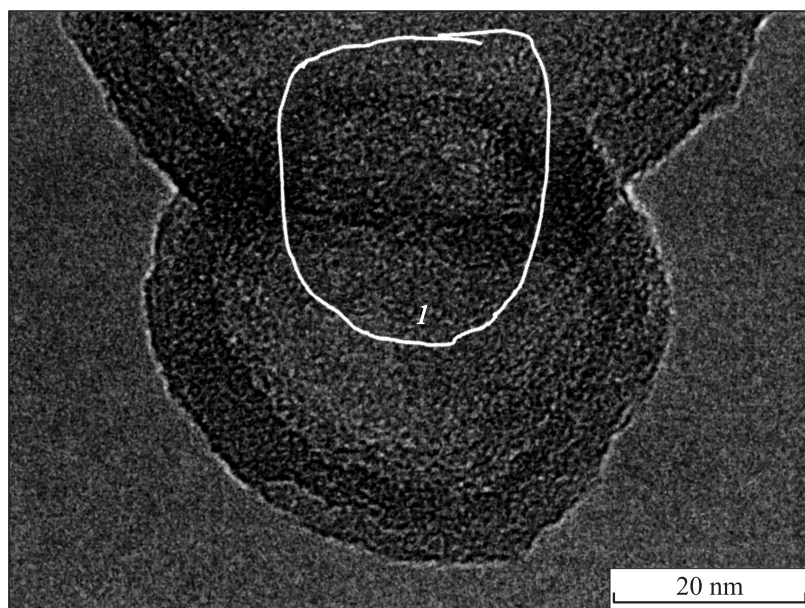
По описанному выше пути происходит диффузия меди в частице  $\text{Cu@SiO}_2$  через оболочку диоксида кремния под облучением электронным пучком микроскопа ТЕМ. Далее  $\text{CuO}$  удаляется из нанопорошка по реакциям (1), (2). На ТЕМ-изображении частицы  $\text{Cu@SiO}_2$  (рис. 1, *b*) показано образование пустоты в ядре меди, создающейся под облучением электронным пучком микроскопа. Поэтому предполагается, что диффузия протекает по механизму Киркендалла. В оболочке диоксида кремния (на рис. 2 показано HRTEM-изображение оболочки частицы  $\text{Cu@SiO}_2$  и SAED выделенной области 1 частицы  $\text{Cu@SiO}_2$ ) наблюдается большое количество частиц окиси меди  $\text{CuO}$ , равномерно



**Рис. 2.** HRTEM-изображение частиц CuO в оболочке частицы Cu@SiO<sub>2</sub>. На вставке *I* — SAED этой частицы CuO.

распределенных по ней. Очевидно, диффундирующие из ядра атомы меди, агломерируясь, создают подобные наночастицы. Окисление частиц меди до CuO происходит, возможно, атмосферным кислородом воздуха, проникающим в оболочку SiO<sub>2</sub> через ее микропоры, появляющиеся при нагреве до 400°C. С помощью SAED определено расстояние между атомными плоскостями  $d = 0.252$  nm, близкое к расстоянию между атомными плоскостями (111) или (002) CuO.

Проводился нагрев нанопорошка Cu@SiO<sub>2</sub> в печи сопротивления на воздухе при атмосферном давлении. Ядро меди некоторых частиц нанопорошка остается устойчивым к окислению при температуре  $T = 400^\circ\text{C}$ , которая поддерживалась в течение 8 h. HRTEM (рис. 2) и SAED прямоугольной области *I* (вставка в нижнем левом углу на рис. 2) частицы Cu@SiO<sub>2</sub> свидетельствуют о кристаллической структуре меди. Установлено методами HRTEM и SAED, что увеличение температуры до  $T = 800^\circ\text{C}$  с выдержкой 8 h приводит к окислению ядра меди



**Рис. 3.** ТЕМ-изображение частиц полых наночастиц диоксида кремния. 1 — область частиц с отверстиями.

с образованием частицы  $\text{CuO@SiO}_2$ . Как следует из ТЕМ-изображений, большая часть частиц ядро-оболочка нанопорошка превращается в полые наночастицы  $\text{SiO}_2$  при  $T = 400^\circ\text{C}$  (рис. 1). В результате воздействия на термически обработанные частицы по реакции (1) из нанопорошка удаляются вышедшие из ядра медь, оксид меди, таким путем происходит выделение полых частиц диоксида кремния.

На ТЕМ-изображении (рис. 3) некоторых частиц отчетливо просматриваются области оболочки с меньшим контрастом (область 1 на рис. 3). Способ получения частиц и полученное ТЕМ-изображение позволяют сделать вывод о том, что области с меньшим контрастом являются отверстиями в оболочке диоксида кремния. Через эти отверстия в оболочке выходит медь. Таким образом, полученные полые наночастицы имеют отверстия, что особенно важно в случае их использования для хранения активных веществ и их доставки к требуемому месту в живом

организме. Наиболее вероятно, что полые наночастицы с отверстиями образуются при нагреве в результате выхода расплавленной меди через дефектные места оболочки диоксида кремния.

Образование полых наночастиц с отверстиями по второму механизму происходит в результате нагрева частицы  $\text{Cu@SiO}_2$ . Точного понимания процессов, происходящих в этом случае, в настоящее время не имеется. Обсудим возможные механизмы образования полых наночастиц. Температура плавления монокристаллической меди равна  $1083^\circ\text{C}$ . Выход медного ядра из оболочки наблюдается при  $T = 400^\circ\text{C}$ . Существенное уменьшение температуры плавления металлов с уменьшением размеров частиц начинается с  $1\text{--}10\text{ nm}$  [9], поэтому уменьшение температуры плавления меди в нанодисперсном состоянии более чем на  $683^\circ\text{C}$  маловероятно. На двухфазной диаграмме состояния соединения  $\text{Cu-Si}$  имеются фазы, обладающие температурой плавления ниже  $500^\circ\text{C}$ . Возможно, именно в этих частицах в ядре создается композитная структура  $\text{Cu-Si}$  с пониженной температурой плавления. Вероятно, выборочные анализы TEM, SAED, EDX не обнаружили соединений с такой композитной структурой в силу их малой выборки из большого количества частиц.

Другое объяснение состоит в том, что структура ядра меди некоторых частиц  $\text{Cu@SiO}_2$  сильно дефектна и состоит из мелких частиц — блоков, размером менее  $1\text{ nm}$ , что приводит к значительному понижению температуры плавления ядра меди на  $683^\circ\text{C}$ . Как видно из рис. 1, часть частиц осталась с ядром меди, т.е. нагрев до  $T = 400^\circ\text{C}$  не вызвал выхода меди из оболочки. Очевидно, такое происходит, когда оболочка диоксида кремния бездефектная и прочная, поэтому требуется значительно большее давление паров меди для разрушения оболочки и выхода из нее меди.

Распределение полых частиц по размерам, как и  $\text{Cu@SiO}_2$ , удовлетворительно описывается логнормальным распределением. Средний арифметический размер полученных полых наночастиц составляет  $135\text{ nm}$ .

Таким образом, на основе частиц  $\text{Cu@SiO}_2$  синтезирован нанопорошок, состоящий в основном из полых наночастиц диоксида кремния с герметичной оболочкой и полых наночастиц с отверстием в оболочке. Наиболее вероятно, что герметичные полые наночастицы создаются в результате диффузии  $\text{Cu}$  через оболочку  $\text{SiO}_2$ , с отверстием — в результате выхода расплавленного ядра через дефектное место оболочки.

**Список литературы**

- [1] *Maex K., Baklanov M.R., Shamiryani D., Iacopi F., Brongersma S.H., Yanovitskaya Z.S.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. N 2. P. 8793–8841.
- [2] *Du Yi, Lunet Luna E., Tan Wui Siew, Rubner Michael F., Cohen Robert E.* // *ACS Nano.* 2010. N 4 (7). P. 4308–4316.
- [3] *Armes St., Yan Jian-Jun.* // U.S. Patent Application N 20100009001. 04.10.2010.
- [4] *Silinax* // Nittetsu Minning Co., LTD: сайт. 2008. URL: [http://www.nittetsukou.co.jp/rdd-e/tech/tech\\_silinax.html](http://www.nittetsukou.co.jp/rdd-e/tech/tech_silinax.html) (дата обращения: 10.09.2011).
- [5] *Zhao M., Zheng L., Li Na, Yu Li.* // *Materials Lett.* 2008. N 62. P. 4591–4593.
- [6] *Маркелова М.Н.* // *Нанометр:* сайт. 2006. URL: [http://www.nanometer.ru/2020/06/08/12759428459207\\_214318.html](http://www.nanometer.ru/2020/06/08/12759428459207_214318.html) (дата обращения: 10.09.2011).
- [7] *Тетицзин J., Bardakhanov S., Nomoev A., Minjigmaa A., Dufersuren G.* // *Bull. Mater. Sci.* 2009. V. 32. N 5. P. 1–5.
- [8] *Номоев А.В., Бардаханов С.П.* // Патент № 2412784 (13) С2 RU (11) от 03.02.2009.
- [9] *Yin Y., Rioux R.M., Erdonmez C.K., Hughes S., Somorjai G.A., PaulAlivisatos A.* // *Science.* 2004. V. 304. P. 711–714.
- [10] *Tua K.N., Göseleb U.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. N 9. P. 093111-1–093111-3.
- [11] *Thermodam S. Puthen, Bhagat S.K., Alford T.L., Sakaguchi Y., Kozicki M.N., Mitkova M.* // *Thin Solid Films.* 2009. V. 518. N 12. P. 3293–3298.