

УДК 54.057, 546.05, 538.958

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ МАГНИЙТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ИЗГОТОВЛЕННОГО ИЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТЕНИЙ

А.Д. СЫМАН, А.П. ЯБЛОНСКИЙ, И. А. КАШКО, К.В. ГИРЕЛЬ, А.В. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 2 октября 2015

Приведены результаты исследования закономерностей формирования и изучения морфологии и состава частиц пористого кремния полученных методом магнийтермического восстановления диоксида кремния, изготовленного из образцов различных видов кремнийсодержащего растительного сырья, при температуре 650 °С в атмосфере аргона.

Ключевые слова: магнийтермическое восстановление, диоксид кремния, пористый кремний.

Введение

Пористый кремний (ПК) является одним из примеров наиболее активно исследуемых наноматериалов, структура которого представляет собой области кремния, пронизанные развитой сетью каналов пор [1]. Наиболее часто для формирования ПК используется электрохимическое анодирование монокристаллического кремния в растворах на основе фтористоводородной кислоты [2]. ПК обладает многими свойствами, нехарактерными для объемного кремния. В частности, он может вести себя как прямозонный полупроводник, демонстрируя интенсивную фотолюминесценцию, что обусловлено квантовыми эффектами, возникающими в наноразмерных элементах кремниевого скелета [3]. Использование ПК позволяет решить задачу создания светоизлучающих диодов, интегрированных с другими электронными приборами на кремниевой подложке [4]. Не менее выдающаяся особенность ПК заключается в том, что он, представляя собой материал небиологического происхождения, способен взаимодействовать с биологической системой, т.е. в отличие от монокристаллического кремния является биосовместимым материалом [5, 6]. Это, в сочетании с его биodeградацией и высокими адсорбционными свойствами, используется в биомедицине для доставки питательных веществ и лекарств [7, 8].

Биомедицинское применение ПК требует разработки такой технологии производства больших объемов этого материала, которая отличалась бы своей экономичностью и простотой [9]. Электрохимическое анодирование не позволяет выполнить эти требования, так как стоимость кремниевых пластин достаточно высока для того, чтобы обеспечить рентабельность производства. Для решения этой проблемы проводятся исследования по формированию ПК путем восстановления оксида кремния, выделяемого из растений [9–11]. Многие растения отличаются высоким содержанием кремния, благодаря поглощению из почвы жидкости, содержащей кремниевые кислоты. Наиболее перспективными для исследований в этой области являются объекты, обеспечивающие получение больших объемов кремнийсодержащего сырья, такие как быстрорастущие растения, отходы сельского хозяйства или растения, приспособленные к условиям кислых почв, которые, в частности, распространены в Беларуси. Все вышесказанное определяет актуальность исследований, связанных с получением и изучением свойств наноструктурированного ПК, изготавливаемого путем переработки кремнийсодержащих растений.

Анализ методов восстановления оксида кремния

В настоящее время в реальном производстве наиболее часто используется восстановление оксида кремния в печах с углеродосодержащей средой [12]. Однако такой метод связан с длительным применением высокотемпературных режимов (более 2000 °С) и, соответственно, крайне высокими энергетическими затратами. Также высокая температура процесса приводит к спеканию кремния, что не позволяет добиться формирования пористой структуры. Кроме того, побочным продуктом такого производства является углекислый газ, ответственный за нежелательный парниковый эффект.

Весьма привлекательный с точки зрения экологии метод, основанный на использовании солнечной энергии, был предложен в работе [13]. Однако этот процесс требует значительных временных затрат и поэтому неэффективен. Также известен метод восстановления оксида кремния активными металлами, в частности алюминием или магнием. При этом температура процесса снижается в несколько раз по сравнению с технологией восстановления углеродом. Тем не менее, в случае использования алюминия, побочным продуктом является химически стабильный оксид алюминия. Это приводит к трудностям при очистке полученных кремниевых структур.

В последнее время наблюдается увеличение количества исследований по восстановлению оксида кремния магнием [9–11]. В качестве исходного материала используются порошки оксида кремния, синтезированные из водорослей, бамбука, рисовой шелухи, хвоща и тому подобного. Температурные режимы при этом варьируются в пределах 630–650 °С. Необходимо отметить, что при температурах выше 535 °С наблюдается частичное спекание ПК, поэтому до сих пор ведутся поиски путей предотвращения этого эффекта. Изготовленные таким образом частицы ПК отличаются разнообразием морфологических форм, их свойства активно изучаются на предмет применения в сферах оральной доставки питательных веществ и лекарств, косметики, ортопедии, тканевой инженерии. Исследуется возможность разработки покрытий, содержащих частицы ПК с лекарственными препаратами, для обеззараживания и заживления открытых ран [14]. Крайне важно в этом случае контролировать содержание препарата в покрытии и уровень pH поврежденной поверхности, который имеет различные значения для здоровой и больной ткани. Частицы ПК, внедренные в покрытие, могут играть роль не только носителей лекарств, но и своеобразных детекторов, благодаря их уникальным оптическим свойствам [15]. Однако опубликованных работ по изучению спектральной чувствительности биологического ПК в различных диапазонах электромагнитного излучения к настоящему моменту еще нет. Недавно представлены результаты исследований адсорбции биологическим ПК искусственной имитации кожного сала, которые продемонстрировали перспективность применения этого материала в биомедицине и косметике в качестве пудры для тела [16]. Одним из требований к такой пудре со стороны косметических компаний является демонстрация ими фотолюминесценции в видимом диапазоне электромагнитного излучения, которая также до сих пор не изучена для образцов биологического ПК [17]. Таким образом, изучение закономерностей и оптимизация режимов восстановления биологического оксида кремния магнием, а также изучение структурных и оптических свойств формируемого при этом наноструктурированного ПК, остаются открытыми проблемами.

Методика эксперимента

Для формирования частиц ПК был использован порошок диоксида кремния на основе рисовой шелухи Rice Silk, бамбуковой шелухи Bamboo Silk и междуузлий бамбука Tabasheer (производство Soliance, Франция). Порошки диоксида кремния растительного происхождения смешивались с порошками магния и хлорида натрия в соотношении 1:2,5:10 и размещались в керамических лодочках для последующей термической обработки. Взвешивание компонентов смеси производилось с помощью прецизионных весов Sartorius-CP225D, обеспечивающих точность до 0,01 мг. Хлорид натрия был добавлен в качестве буферного материала, предотвращающего спекание кремниевых нанокристаллитов, что позволило обеспечить присутствие большого количества пор в частицах порошка. Керамическая лодочка

устанавливалась в кварцевой трубе, в которой создавалась атмосфера инертного газа (аргона). Труба располагалась в трубчатой печи Carbolite HST 1200/600. Термическая обработка в печи проводилась при температуре 650 °С в течение 6–7 ч. После термической обработки образцы порошка смешивались с дистиллированной водой до образования взвеси, в которую постепенно добавлялась концентрированная соляная кислота. Смешивание с водой производилось с целью растворения хлорида натрия, содержащегося в продуктах термической обработки. Соляная кислота использовалась для вытравливания оксида магния. Образцы выдерживались в растворе соляной кислоты в течение 4–8 ч. Для равномерного взаимодействия реагентов и удаления пузырьков газа использовалась магнитная мешалка. После этого производилось от трех до пяти циклов промывки образцов порошков в дистиллированной воде, их фильтрация и сушка на воздухе при комнатной температуре.

Морфология порошков была изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на оборудовании Hitachi S-4800 (производство Японии). Эта модель микроскопа обеспечивает увеличение до 300 – 500 тысяч крат и разрешение 1 нм. Элементный состав порошков определялся на энергодисперсионном рентгеновском спектроанализаторе (ЭДС) Link Analytical AN 10000 (производство США), встроенным в электронный микроскоп Cambridge Instruments Stereoscan-360 (производство Великобритании). Фазовый состав образцов изучался методом рентгеновской дифрактометрии. Спектры снимались на аппарате ДРОН-3 (производство России). При проведении анализа было использовано К α -излучение медного анода с длиной волны $\lambda = 0,15406$ нм. Напряжение и анодный ток составляли 30 кВ и 20 А соответственно.

Результаты и их обсуждение

Процесс термического восстановления кремния в смеси порошков оксида кремния и магния протекает согласно следующей химической реакции: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$.

На рис. 1 представлена схема проведения этого процесса, который заключается в том, что биогенный оксид кремния смешивается с магнием и выдерживается при температуре около 650 °С в вакууме или атмосфере инертного газа в течение 7 ч. Это приводит к формированию нанокompозита кремний/оксид магния, который затем промывается в соляной кислоте, растворяющей оксид магния. В результате остается порошок, состоящий из частиц ПК. В данной работе в исходную реакционную смесь был добавлен порошок NaCl, который препятствовал спеканию кремния в процессе термической обработки, тем самым обеспечивая более высокую пористость конечного материала.

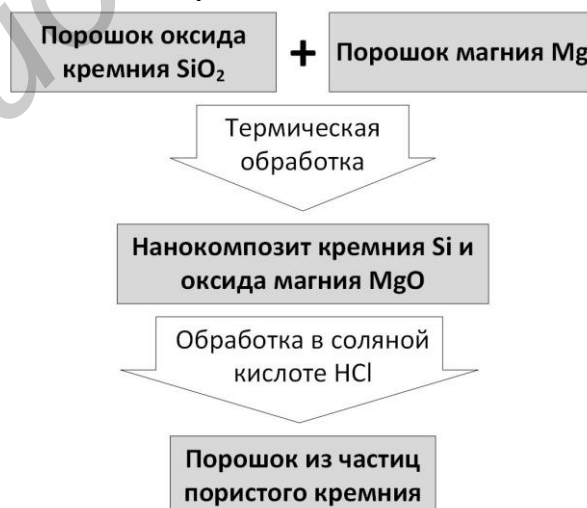


Рис. 1. Схема процесса формирования порошка частиц пористого кремния методом термического восстановления

Для изучения структурных свойств полученных порошков был проведен их комплексный анализ с использованием различных методов определения фазового и элементного составов, а также морфологии поверхности. На рис. 2 представлены

дифрактограммы, полученные в результате рентгеноструктурного анализа порошков, изготовленных путем магнийтермического восстановления оксида кремния. Можно сделать вывод о том, что все порошки имеют поликристаллическую природу и состоят из кремниевых кристаллитов. В порошке на основе рисовой шелухи присутствуют кристаллиты кремния с гексагональной и кубической кристаллической решеткой. В то же время в порошках на основе бамбука наблюдаются рефлексы, соответствующие только кубической кристаллической решетке кремния. Широкая полоса с низкой интенсивностью на всех дифрактограммах в области $2\Theta = 20\text{--}25$ градусов свидетельствует о незначительном окислении кремниевых кристаллитов.

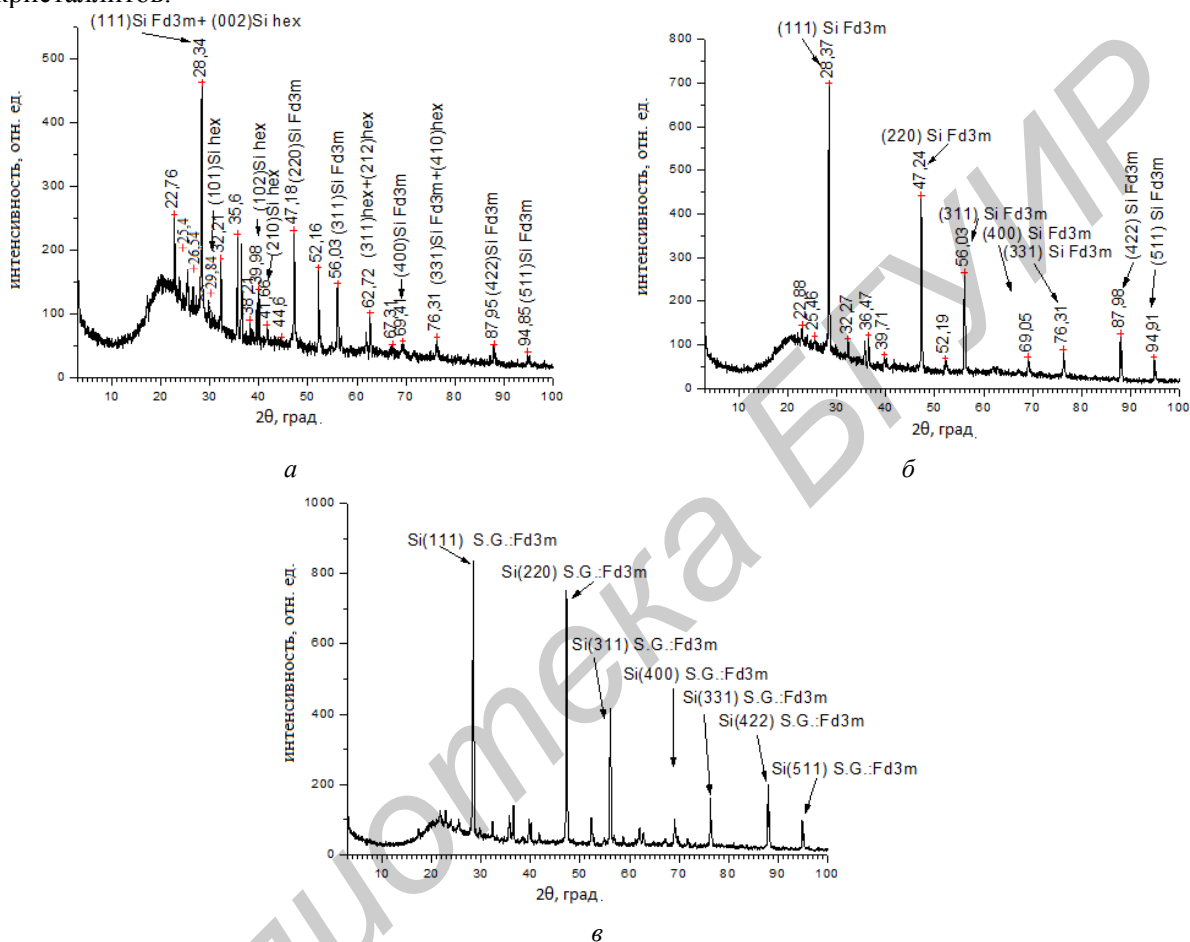


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные в результате рентгеноструктурного анализа порошков, изготовленных методом магнийтермического восстановления диоксида кремния на основе рисовой шелухи (а), междуузлий бамбука (б) и бамбуковой шелухи (в)

Представленные выше результаты рентгеновской дифрактометрии дают информацию о фазовом составе порошков. Однако рентгеновская дифрактометрия не может регистрировать атомы веществ, не организованных в кристаллическую решетку. Для того, чтобы определить присутствие других элементов в полученных порошках был проведен ЭДС-анализ, который позволяет установить элементный состав изучаемых материалов, т.е. определить их атомарную чистоту. Электронный луч диаметром около 1 мкм при энергии 20 кэВ обеспечивал глубину анализа 1,3 – 1,5 мкм. На рис. 3 представлены ЭДС-спектры, типичные для порошков на основе материалов из рисового и бамбукового сырья. Видно, что для всех порошков характерно доминирующее содержание атомов кремния и кислорода. На спектрах также определяются слабые рефлексы магния, натрия и хлора. Присутствие магния может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, в ходе реакции термического восстановления магний не полностью прореагировал с оксидом кремния. Во-вторых, при последующем промывании нанокompозита в соляной кислоте оксид магния частично не растворился. Значительное содержание кислорода в большей степени связано с окислением кремниевых нанокристаллитов. Для ПК характерна большая удельная площадь поверхности, которая при выдержке на воздухе покрывается

тонким слоем оксида кремния. Присутствие в образце натрия и хлора связано с остатками соли, которая использовалась во время термической обработки и была не полностью растворена и удалена из порошков на стадиях финальной промывки.

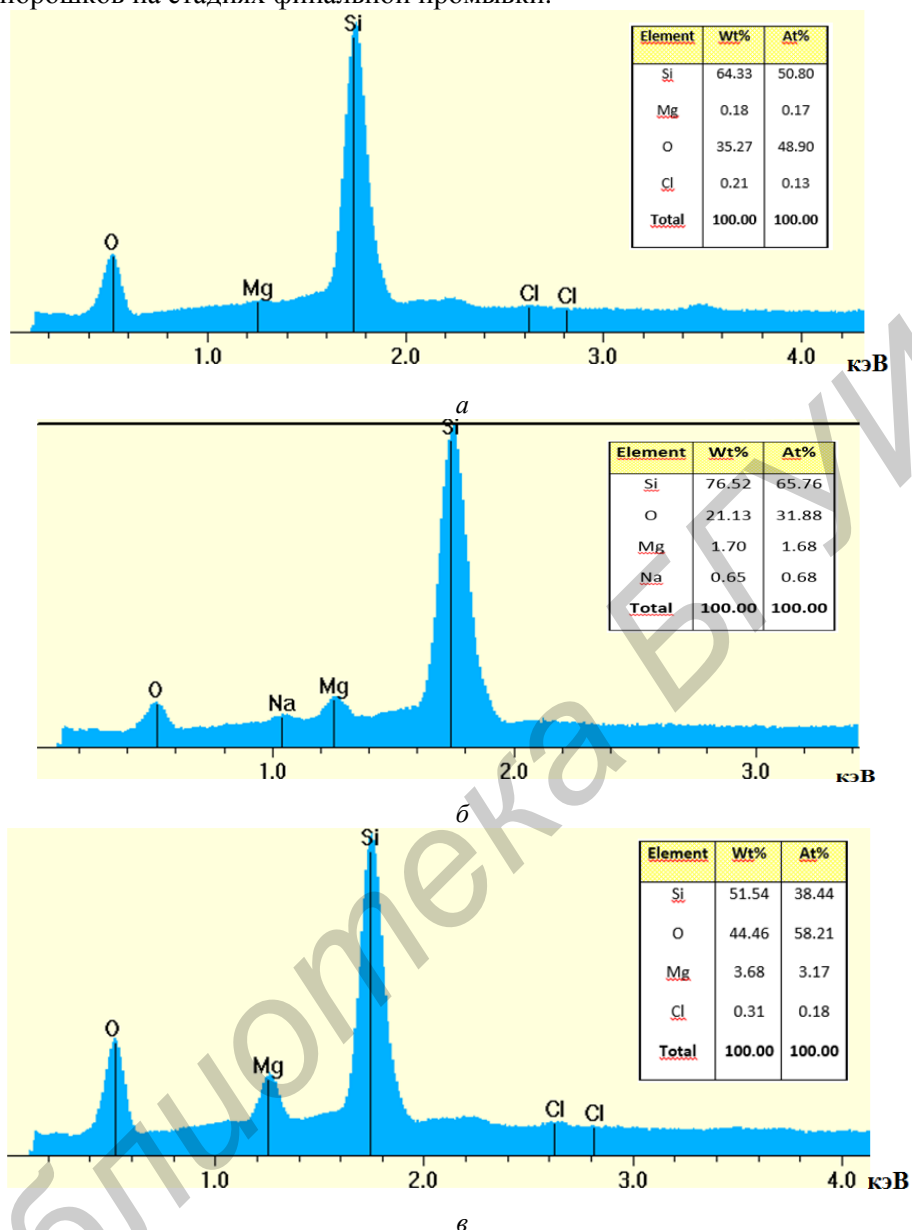


Рис. 3. ЭДС-спектры порошков, изготовленных методом магнийтермического восстановления диоксида кремния на основе рисовой шелухи (а), междуузлий бамбука (б) и бамбуковой шелухи (в).

Представлены данные по содержанию элементов в весовых и атомных процентах

Необходимо отметить, что наибольшее процентное содержание атомов кремния (65,76 %) характерно для образца на основе шелухи из бамбука, а наименьшее (38,44 %) – для порошка, изготовленного с использованием диоксида кремния из междуузлий бамбука. Это связано с тем, что исходный диоксид кремния на основе междуузлий бамбука представлял собой порошок, размеры частиц которого были значительно больше размеров частиц порошков, изготовленных из шелухи растительного сырья. Следовательно, удельная площадь поверхности частиц SiO_2 из междуузлий бамбука была не настолько велика, чтобы обеспечить взаимодействие между реагентами, достаточное для полного восстановления.

Для изучения морфологии экспериментальных образцов был использован СЭМ-анализ. На рис. 4 представлены СЭМ-фотографии поверхности частиц порошков, полученных путем магнийтермического восстановления биогенного диоксида кремния. Видно, что полученные порошки состоят из частиц, пронизанных сетью пор с размерами, которые варьируются в

диапазоне от 10 до 1000 нм. Сравнивая данные СЭМ, рентгеноструктурного анализа и ЭДС, можно сделать вывод о том, что частицы порошков представляют собой ПК. Размеры частиц всех порошков варьируются от единиц до двух сотен микрометров (рис. 4, *a, в, д*). Формирование порошков ПК происходит таким образом, что пористый материал разделяется на частицы одинаковых размеров независимо от размеров частиц исходного диоксида кремния. Образец ПК, изготовленный с использованием сырья из рисовой шелухи, имеет несколько отличную от других образцов морфологию. Его кремниевые кристаллиты напоминают растительные волокна (рис. 4, *б*). В то время как образцы на основе шелухи и междуузлий бамбука имеют схожую морфологию и напоминают высокопористую губку (рис. 4, *з, е*). Это связано с тем, что ПК наследует морфологию исходного растительного сырья.

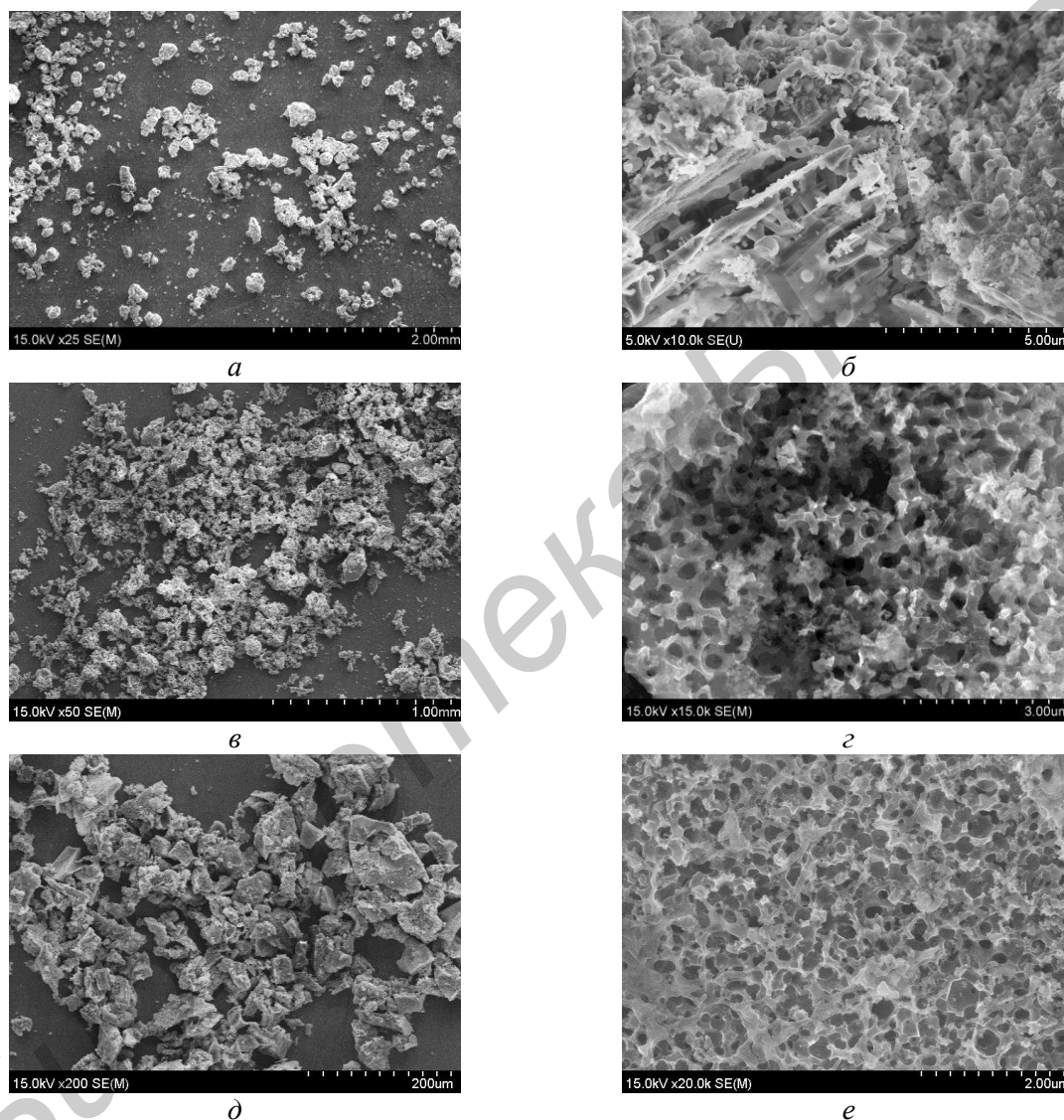


Рис. 4. СЭМ-фотографии поверхности частиц порошков ПК, полученных путем магнийтермического восстановления диоксида кремния на основе рисовой шелухи (*a, б*), бамбуковой шелухи (*в, з*) и бамбуковых междуузлий (*д, е*)

Заключение

В процессе выполнения настоящей работы методом магнийтермического восстановления порошков диоксида кремния растительного происхождения были изготовлены порошки, состоящие из частиц ПК с размерами пор субмикронного диапазона. Установлено, что кремниевый остов ПК имеет поликристаллическую природу. Предполагается, что его поверхность в значительной степени окисляется при выдержке на воздухе. Образцы ПК на основе междуузлий бамбука содержат наименьшее количество атомов кремния, что

свидетельствует о недостаточном доступе магния в реакционной смеси к диоксиду кремния. Это связано с малой удельной площадью поверхности частиц исходного сырья. Показано, что структура ПК определяется природой растительного диоксида кремния. Это позволяет варьировать морфологией пористого материала в широких пределах путем подбора исходного растительного сырья.

STRUCTURAL PROPERTIES OF POROUS SILICON PARTICLES FORMED BY MAGNESIOTHERMAL REDUCTION OF SILICON DIOXIDE PRODUCED FROM SILICON CONTAINING PLANTS

A.D. SYMAN, A.P. YABLONSKI, I.A. KASHKO, K.V. GIREL, H.V. BANDARENKA

Abstract

The study results of formation regularities, morphology and composition of porous silicon particles fabricated by the magnesiothermal reduction of different samples of biogenic silicon dioxide at 650 °C under an argon atmosphere are presented.

Keywords: magnesiothermal reduction, silicon dioxide, porous silicon.

Список литературы

1. *Labunov V.* // Thin Solid Films. 1986. Vol. 137. P. 123–134.
2. *Labunov V., Baranov I., Bondarenko V.* // Thin Solid Films. 1979. Vol. 64. P. 479–483.
3. *Cullis A. G., Canham L. T.* // Nature. 1991. Vol. 353. P. 335–338.
4. *Bondarenko V.P.* // Technical Physics Letters. 1993. Vol. 19, Issue 7. P. 463–464.
5. *Canham L.T.* // Adv. Mater. 1995. Vol. 7, №12. P. 1033–1036.
6. *Low S.P.* // Biomaterials. 2009. Vol. 30. P. 2873–2880.
7. *Anglin J.* // Advanced drug delivery reviews. 2008. Vol. 60. P. 1266–1277.
8. *Salonen J.* // Journal of controlled release. 2005. Vol. 108. P. 362–374.
9. *Batchelor L.* // Silicon. 2012. Vol. 4. P. 259–266.
10. *Bao Z.* // Nature. 2007. Vol. 446, № 8. P. 172–175.
11. *An Xing* // RSC Advances. 2013. Vol. 3, P. 10145–10149.
12. *Koch E. C., Clement D.* // Propell. Explos. Pyrotech. 2007. Vol. 32, № 3. P. 205–212.
13. *Murray J. P., Flamant G., Roos C. J.* / Solar Energy. 2006. Vol. 80, № 10. P. 1349–1354.
14. *Voelcker N.* // International autumn school; Nanostructured Materials in Biomedical Applications. Turku, 1–6 Sept. 2013. 2013. P. 5.
15. *McInnes S.J.P* // Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 3566–3574.
16. *Lee M.* // Technical memorandum. Intrinsic Materials. 2009. P. 9.
17. *George L.* / US Patent Application № 20020012681. 2002.