



Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема.

Часть 2. Примеси и их влияние на размеры формирующихся глобул

Д. В. Камашев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
kamashev@geo.komisc.ru

Монодисперсные сферические частицы кремнезема как основа для создания надмолекулярных 3D-матриц в настоящее время вызывают растущий интерес в связи с перспективами их широкого применения в синтезе новых нанокompозитных материалов. При этом одна из основных проблем их ширококомасштабного синтеза связана с нестабильным поведением тетраэтоксисилана (ТЭОС) в процессе гидролиза, что приводит как к отклонению самих частиц от заданного размера, так и их формы от сферической. В данной работе на основании исследования тетраэтоксисилана различных производителей нами были продолжены работы по определению основных факторов, способных оказывать влияние на процесс гидролиза тетраэтоксисилана и, как следствие, на монодисперсность и размеры формирующихся частиц, а также тех факторов, влияние которых незначительно. Для этого все образцы ТЭОС были исследованы различными физико-химическими методами анализа, включающими в себя ИК-Фурье и рамановскую спектроскопии, а также газовую хромато-масс-спектрометрию. В результате было показано, что наличие ди- и трисилоксанов в системе не оказывает значительного влияния на размеры формирующихся частиц кремнезема, при этом значительно увеличивая скорость образования сфер кремнезема. Более того, присутствие в исходном силане метоксильных групп и незначительное содержание этанола в системе также не влияет на стабильность размеров формирующихся частиц. В то же время замена части этоксильных групп в исходном ТЭОС на метильные или этильные как не способные участвовать в реакции гидролиза привносит значительный вклад в отклонение размеров формирующихся частиц кремнезема для различных образцов тетраэтоксисилана. Полученные результаты по влиянию примесей на размеры формирующихся глобул кремнезема являются важными, в том числе и для понимания процессов формирования природных надмолекулярных структур кремнезема.

Ключевые слова: монодисперсные сферические частицы кремнезема, надмолекулярные структуры, физико-химические методы анализа.

Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles.

Part 2. Impurities and their influence on the size of the forming globules

D. V. Kamashev

Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Monodisperse spherical silica particles, as a basis for creating supramolecular 3D matrices, are currently of increasing interest due to the prospects for their wide application in the synthesis of new nanocomposite materials. At the same time, one of main problems of their large-scale synthesis is associated with the unstable behavior of tetraethoxysilane (TEOS) during hydrolysis, which leads both to the deviation of the particles from a given size and their shape from a spherical one. In this paper, on the basis of the study of tetraethoxysilane from various manufacturers, we continued to work on determining factors that can influence the process of hydrolysis of tetraethoxysilane and, as a result, the monodispersity and size of the formed particles, and also other factors. To solve this task, all TEOS samples were studied by various physicochemical methods of analysis, including Fourier IR and Raman spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry. As a result of the studies, we showed that the presence of di- and trisiloxanes in the system did not significantly affect the size of the formed silica particles, while significantly accelerating the rate of formation of silica spheres. Moreover, the presence of methoxyl groups in the initial silane, and an insignificant content of ethanol in the system did not affect the size stability of the formed particles. At the same time, the replacement of part of the ethoxy groups in the initial TEOS by methyl or ethyl groups, as they are not capable of participating in the hydrolysis reaction, largely contribute to the deviation of sizes of the formed silica particles from each other. The results obtained on the effect of impurities on the size of the formed silica globules are important, among other things, for understanding the processes of formation of natural supramolecular structures of silica.

Keywords: monodisperse spherical silica particles, supramolecular structures, physicochemical methods of analysis.

Для цитирования: Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 2. Примеси и их влияние на размеры формирующихся глобул // Вестник геонаук. 2023. 6(342). С. 37–47. DOI: 10.19110/geov.2023.6.5

For citation: Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles. Part 2. Impurities and their influence on the size of the forming globules. Vestnik of Geosciences, 2023, 6(342), pp. 37–47, doi: 10.19110/geov.2023.6.5

Введение

Получение структурированного в трехмерном пространстве на наноуровне вещества является одной из востребованных задач современной микро- и нанотехнологии, не в последнюю очередь благодаря потенциально возможному широкому применению таких структурных элементов в электронике (Norris et al., 2004; Painter et al., 1999), оптических системах (Joannopoulos et al., 2008; Venditti et al., 2010), фотонике (Pan et al., 1997; Vynck et al., 2006), катализе (Marlow et al., 2009), создании новых нанокompозитных материалов на их основе (Кувшинова и др., 2008; Ивичева и др., 2009).

В настоящее время существует значительное количество методов, позволяющих получать 2D-наноструктуры, большая часть из которых уже сейчас используется при производстве микро- и нанoeлектроники, например различные методы фото- и электронно-лучевой литографии (Wendt et al., 1993), напыления (Bellissa et al., 2001), а также техника голографии. При этом отдельно можно выделить методы, основанные на самосборке сферических частиц из коллоидных суспензий. Впервые реализованные на частицах латекса (Velev et al., 1997), в настоящее время они широко применяются в связи с их относительной дешевизной и простотой.

В отношении 3D-микро- и наноструктур ситуация значительно более сложная. По-прежнему возможно послойное применение литографических и голографических методов для создания многослойных (3D) наноструктур, однако сложность и дороговизна подобных установок значительно растут с увеличением необходимого количества слоев. В этом направлении, как и в случае 2D-структур, методы получения надмолекулярных матриц на основе плотно упакованных сферических частиц кремнезема заданного размера (в интервале 100–800 нм) являются одним из наиболее простых и дешевых способов (Сердобинцева, Калинин, 2000). Разработанные во второй половине XX века для синтеза искусственных аналогов благородного опала (Stober et al., 1968), сейчас они находят широкое применение для создания матриц с наноразмерной 3D-структурой (Самойлович, 2004). Отдельно стоит отметить возможность создания оптических фотонных кристаллов. Наличие запрещенных зон в области длины волны видимого света открывает широкие возможности по управлению и контролю роста фотонных кристаллов (Kim et al., 2009; Nair et al., 2012; Amri et al., 2016).

Таким образом, существует значительный запрос на технологию синтеза высокоупорядоченных надмолекулярных 3D-структур, обладающих значительным (>1 мм³) пространственным совершенством упаковки монодисперсных (отклонение от среднего размера <5 %) сферических частиц кремнезема в интервале от 100 до 800 нм.

В настоящее время основным является метод, основанный на гидролизе тетраэтоксисилана в органическом растворителе в присутствии аммиака в качестве катализирующего и стабилизирующего агента (Stober et al., 1968). За прошедшее время он был значительно модернизирован, повысилась степень монодисперсности получаемых частиц, что в отличие от синтеза искусственных аналогов благородного опала является безусловно важным в электронике и фотонике. Тем не менее одна проблема до сих пор остается не ре-

шенной окончательно, и связана она с нестабильностью поведения тетраэтоксисилана (ТЭОС). Наряду с использованием продукта различных производителей, как импортных, так и российских, различной степени чистоты («х.ч», «ос.ч», «ч.д.а»), в настоящее время применяется ряд методов очистки (подготовки) ТЭОС: методика Рябенко с соавторами (Рябенко и др., 1977), предварительный гидролиз (Stober et al., 1968), фракционная перегонка исходного ТЭОС, обработка ТЭОС аргонном для извлечения остатков воды (Маслов и др., 2022), а также комбинации этих методов. Однако все они не дают стабильных во времени результатов. Это в значительной степени усложняет на первый взгляд простой синтез частиц кремнезема и получение надмолекулярно упорядоченных структур на их основе.

Решение подобной задачи невозможно без определения основных причин, приводящих как к отклонению частиц по размерам, так и нарушению воспроизводимости результатов. Это, в свою очередь, невозможно без определения связи подобных нарушений с наличием тех или иных примесей элементов и различных соединений, являющихся как продуктами предварительного гидролиза ТЭОС, так и следствием технологии его промышленного производства, хранения и транспортировки. Несомненно, что причина подобной нестабильности поведения ТЭОС в реакции гидролиза является комплексной. Именно с этим связано большинство предыдущих, не совсем удачных попыток решить ее с применением только одного метода подготовки. В этой связи является важным не только определение перечня причин, оказывающих подобное комплексное действие, но и оценка степени их влияния на монодисперсность формирующихся сферических частиц. Необходимо знать, влияние каких факторов является значительным и должно быть устранено, а каких — незначительным и им можно пренебречь. Для этого необходим максимально широкий подход в используемых методах и методиках по оценке структуры, состава и наличия примесей в используемых компонентах.

Таким образом, существующая проблема по разработке методики получения сферических частиц кремнезема заданного размера, позволяющей получать воспроизводимые результаты, является одним из основных препятствий по широкому практическому применению надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема и новых материалов на их основе, что определяет высокую востребованность и актуальность представленных исследований.

Постановка задачи

В предыдущей части исследований, посвященных подготовке ТЭОС к реакции синтеза монодисперсных частиц (Камашев, 2022), нами была рассмотрена проблема влияния твердофазных примесей на размеры формирующихся в процессе гидролиза ТЭОС частиц кремнезема. Эксперименты, проведенные на различных образцах исходного тетраэтоксисилана при равных условиях, показали значительное содержание твердофазных примесей как в исходном перегнанном этаноле, так и образцах ТЭОС различных производителей. Сформировавшиеся при этом частицы кремне-



зема, несмотря на их синтез в одинаковых условиях, ожидаемо имели значительные отклонения по размерам (радиус полученных частиц колебался в интервале от 100 до 300 нм). После проведения предложенной нами процедуры ультрафильтрации исходных этанола и ТЭОС через тефлоновые мембраны с диаметром пор 50 нм, наряду со снижением интенсивности светорассеяния исходных компонентов, было отмечено значительное снижение отклонений размеров полученных сферических частиц кремнезема (разброс сократился до интервала 100–140 нм), а также повышение степени их монодисперсности. Основной причиной, по нашему мнению, стало наличие различного рода твердофазных примесей как в самом исходном ТЭОС (частицы состава SiO_2), так и в используемом этаноле (фазы, содержащие в своем составе: Fe, Ca, Mg, Si, реже Al, Zn, Na, Ti, K).

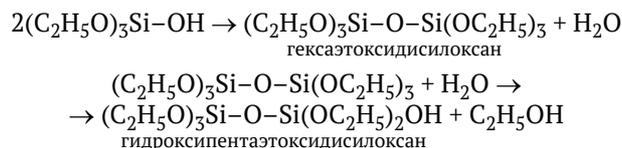
Однако, как нами было отмечено, наличие различных твердофазных примесей, которое может быть легко исправлено, является существенной, но далеко не единственной причиной плохой воспроизводимости размеров частиц кремнезема. Ранее отмечалось (Денискина и др., 1987), что наличие в исходном ТЭОС продуктов его гидролиза, а также продуктов их дальнейшей конденсации с образованием ди- и тримеров является одной из причин, влияющих на монодисперсность синтезируемых частиц. Другим, не менее важным фактором для получения стабильных и воспроизводимых результатов, являлось отсутствие воды в исходном ТЭОС. Наличие же в системе этанола никак не классифицировалось.

В данной работе нами продолжены исследования по выявлению факторов, влияющих на размеры формирующихся в результате гидролиза ТЭОС частиц кремнезема, а также степень их монодисперсности. Для этого исходные образцы тетраэтоксисилана различных производителей были проанализированы методами физико-химического структурного анализа, включающими в себя ИК-Фурье и рамановскую спектроскопии, а также газовую хромато-масс-спектрометрию (ММС). На основании полученных данных был проведен сравнительный анализ размеров частиц, образующихся при одинаковых условиях (температура, соотношение компонентов в реакции гидролиза), с наличием тех или иных примесей в исходных образцах тетраэтоксисилана. На качественном уровне определена степень их влияния на размеры формирующихся глобул кремнезема.

Используемые реактивы

Тетраэтоксисилан

Как известно (Химическая..., 1995), тетраэтоксисилан ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) представляет собой простой эфир-ортокремниевой кислоты и этилового спирта, при этом он хорошо смешивается с органическими растворителями, водой и водными растворами кислот. В присутствии воды и водных растворов минеральных кислот происходит гидролиз тетраэтоксисилана с отщеплением этанола и последующей конденсацией гидроксисиланов согласно следующей схеме:



и так далее. В зависимости от условий гидролиза (температура, тип катализатора, наличие органического растворителя) образование полимера может происходить с различной скоростью. При недостатке воды реакция идет через образование поликремниевых эфиров, которые далее продолжают полимеризоваться с выделением поликремниевой кислоты, в дальнейшем образуя сферические частицы кремнезема, размер которых зависит от условий синтеза (Денискина и др., 1987). В то же время подобные процессы могут самопроизвольным, неконтролируемым образом проходить при любых контактах ТЭОС с воздухом и находящимися в нем парами воды. Все это приводит к тому, что со временем в исходном тетраэтоксисилане появляется моно-, ди- и тригидроксисиланы, а также продукты их конденсации: ди- и трисилоксаны. Кроме того, в зависимости от производителя и используемой им технологии синтеза, а также метода подготовки полученного тетраэтоксисилана в нем могут содержаться в различном количестве примеси, где часть этокси-групп ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) заменяется на метокси- ($-\text{OCH}_3$), метильные ($-\text{CH}_3$) или этильные ($-\text{C}_2\text{H}_5$) группы, а именно: тетраметилдиэтоксидисилоксан, диэтоксидиметоксисилан, этилтриэтоксисилан, метокситриэтоксисилан, метилтриэтоксисилан и т. д. Все они, по нашему мнению, требуют проверки в качестве факторов, оказывающих влияние на реакцию гидролиза и в конечном счете на размеры и форму частиц кремнезема.

В качестве исследуемых образцов ТЭОС нами были использованы те же самые образцы, что и в первой части нашей работы по ультрафильтрации (Камашев, 2022) до ее проведения (табл. 1). Таким образом, анализу подвергался тетраэтоксисилан без какой-либо предварительной подготовки, чтобы исключить влияние любых подготовительных процедур.

Этанол

Используемый нами этиловый спирт был подготовлен согласно предложенной ранее (Камашев, 2022) методике, а именно перегнан и отфильтрован через фторопластовые мембраны с пористостью 50 нм, с контролем полученного результата методом рамановской спектроскопии. Подобная подготовка исключает возможность влияния твердофазных примесей, содержащихся в этаноле, на синтез частиц кремнезема, а все возможные отличия в их размерах и форме, в таком случае, связаны исключительно с составом исходного тетраэтоксисилана.

Методы исследования

Для исследования различных примесей в исходных образцах тетраэтоксисилана и их возможного влияния на процессы формирования частиц кремнезема в процессе гидролиза ТЭОС были использованы различные методы физико-химического анализа, включающие в себя ИК-Фурье и рамановскую спектроскопии, а также газовую хромато-масс-спектрометрию. Для определения размеров частиц и оценки их моно-

Таблица 1. Характеристики использованных в синтезе частиц кремнезема образцов ТЭОС в соответствии с их паспортом (Камашев, 2022)
Table 1. Characteristics of the TEOS samples used in the synthesis of silica particles, in accordance with their passport (Kamashev, 2022)

№	Дата изготовления Date of manufacture	Производитель Manufacturer	Классификация, содержание, % Classification, content, %	ТУ, код (для импортных производителей) TR, code (for foreign manufacturers)	Коэффициент преломления Refractive index	Содержание примесей, % Content of impurities, %		
						C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	NH ₃
1	04.2005	ООО «Кремнийтехпром» Kremniytekhprom	ч.д.а.	ТУ 6-09-11-2153-94				
2	1998	–	–	–	1.3837	–	–	–
3	11.2020	ООО «Компонент реактив» Komponent Reaktiv	ос.ч. 14-5	СТП ТУ КОМП 2-312-11				
4	07.2020	ООО «Медсервис» (Старая Кулавна) Medservis (Staraya Kulavna)	ос.ч. 14-5	ТУ 2637-187-44493179-2014				
5	06.2020	ООО «Ангара-реактив» Angara-reaktiv	ч.д.а.	ТУ 6-09-11-2153-94				
6	03.2021	АО «Экос-1» Ekos-1	ос.ч. 16-6 99,9%	ТУ 2637-187-44493179-2014			не более / no more 0.002	
7	29.04.2021	Alfa Aesar	99,95%	Code: 40251		0.05	0.0022	0.0001
8	21.06.2021	Acros	99,9%	Code: 157810010	1.3831	менее / less 1		
9	15.03.2021	Aldrich	99,3%	Code: 131903				
10	30.04.2021	Sigma-Aldrich	99,8%	Code: 86578	1.383			

Примечание: По образцу № 2 данных никаких нет, кроме года изготовления. Образец взят для «слепого» сравнения с неизвестными параметрами относительно образцов, исходные параметры которых известны. Коэффициент преломления определен нами на рефрактометре ИРФ-454Б.

Note: Sample 2 has no information except year of manufacture. The sample was taken for a «blind» comparison of a sample with unknown parameters relative to samples with known initial parameters. The refractive index was determined by us on the IRF-454B refractometer.



дисперсности использовалась спектроскопия динамического рассеяния света (спектрометр PhotocorComplex).

Хромато-масс-спектрометрия

Исследования примесей в составе тетраэтоксисилана методом газовой хромато-масс-спектрометрии были проведены на спектрометре GCMS-QP2010Plus (Shimadzu, Япония) в ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН. Полученные результаты по их составу и содержанию представлены в табл. 2.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что практически во всех образцах, за исключением № 7, 8 и 10, где примеси отсутствуют, в том или ином количестве присутствует гексаэтоксидисилоксан. Действительно, при контакте с воздухом и длительном хранении первое, что происходит с исходным ТЭОС, это его частичный или полный гидролиз с последующим образованием дисилоксанов. Следует лишь отметить их значительное количество в образцах 2 и 5 и значительное в образце 9. При этом если в отношении образца 2 все относительно понятно — значительное (более 17 %) содержание дисилоксанов в нем связано с его длительным сроком хранения, то в отношении образца 5 возникает вопрос о причинах столь высокого содержания димеров. При этом ранее считалось (Денискина и др., 1987), что наличие дисилоксанов не оказывает какого-либо влияния на размеры и монодисперсность формирующихся частиц, негативное влияние оказывают лишь более длинные цепочки — три- и тетрамеры, от которых предлагалось избавляться, в том числе фракционной перегонкой исходного ТЭОС. Значения размеров сферических частиц, полученных с использованием исследованных нами образцов ТЭОС (рис. 1), это подтверждают. Согласно исследованиям, проведенным нами ранее (Камашев, Асхабов, 2017), для образцов ТЭОС, полученных в данных условиях, средний радиус частиц составляет значения ~100 нм.

В случае образца 5 мы видим значительное отклонение размеров частиц от среднего, однако у образца 2 такого отличия нет, несмотря на значительное содержание в нем дисилоксанов. Это может свидетельствовать о том, что отличия в размерах частиц, полученных из образца ТЭОС 5, не связаны с наличием в нем димеров, а имеют другую причину.

Еще один момент, который обращает на себя внимание, связан с наличием в исходном тетраэтоксисилане целого ряда соединений, где одна или несколько этокси-групп ($-OC_2H_5$) заменены на метокси ($-OCH_3$), метильные ($-CH_3$) или этильные ($-C_2H_5$). При этом следует учитывать, что влияние метокси-групп в целом незначительно, их гидролиз идет практически так же, как у этокси-групп. Образующийся при этом метанол не оказывает какого-либо значительного влияния. В то же время по этильным и метильным группам реакция гидролиза не пойдет, что отрицательным образом скажется на конденсации гидроксисиланов, приводя в том числе и к обрыву цепи полимеризации. Следовательно, образцы 4, 5 и 9, содержащие моно- и дисиланы с метильными и этильными группами, должны проявлять большую нестабильность в реакции их гидролиза и приводить к отклонению образующихся частиц кремнезема по размерам. Анализируя размеры частиц кремнезема, полученные из образцов ТЭОС 4, 5 и 9 (рис. 1), можно отметить, что во всех случаях мы имеем отклонения размеров частиц от среднего как в большую (5 и 9), так и меньшую (4) стороны. Более того, в образце 9 помимо значительного содержания дисилоксанов (0.43 %) и наличия метильных и этильных групп содержание тетраэтоксисилана ниже значений, приведенных в его паспорте, что, по нашему мнению, свидетельствует о нарушении либо технологии производства, либо условий и сроков его хранения. Исходя из полученных данных по содержанию дисилоксанов в исходных образцах тетраэтоксисила-

Таблица 2. Содержание основного вещества и примесей в исходном ТЭОС различных производителей согласно данным газовой хромато-масс-спектрометрии

Table 2. The content of the main substance and impurities in the initial TEOS of various manufacturers according to gas chromatomass-spectrometry

№	Тетраэтоксисилан, % Tetraethylsilicate, %	Гексаэтоксидисилоксан, % Hexaethoxydisiloxane, %	Тетраметилдиэтоксидисилоксан, % Tetramethyl-1,3-diethoxydisiloxane, %	Диэтоксидиметоксисилан, % Diethyldimethyl orthosilicate, %	Этилтриэтоксисилан, % Ethyltriethoxysilane, %	Метокситриэтоксисилан, % Triethyl methyl orthosilicate, %	Метилтриэтоксисилан, % Methyltriethoxysilan, %
	$C_8H_{20}O_4Si$	$C_{12}H_{30}O_7Si_2$	$C_8H_{22}O_3Si_2$	$C_6H_{16}O_4Si$	$C_8H_{20}O_3Si$	$C_7H_{18}O_4Si$	$C_7H_{18}O_3Si$
1	99.41	0.28		0.31			
2	75.25	17.64					0.43
3	99.51	0.07				0.42	
4	99.33	0.17	0.24	0.32			
5	97.93	1.50	0.35		0.45		
6	99.46	0.08		0.47			
7	100						
8	100						
9	98.85	0.43			0.27	0.20	0.25
10	100						

Примечание: Номера образцов представлены соответствии с таблицей 1.

Notes: The sample numbers are presented in accordance with Table 1.

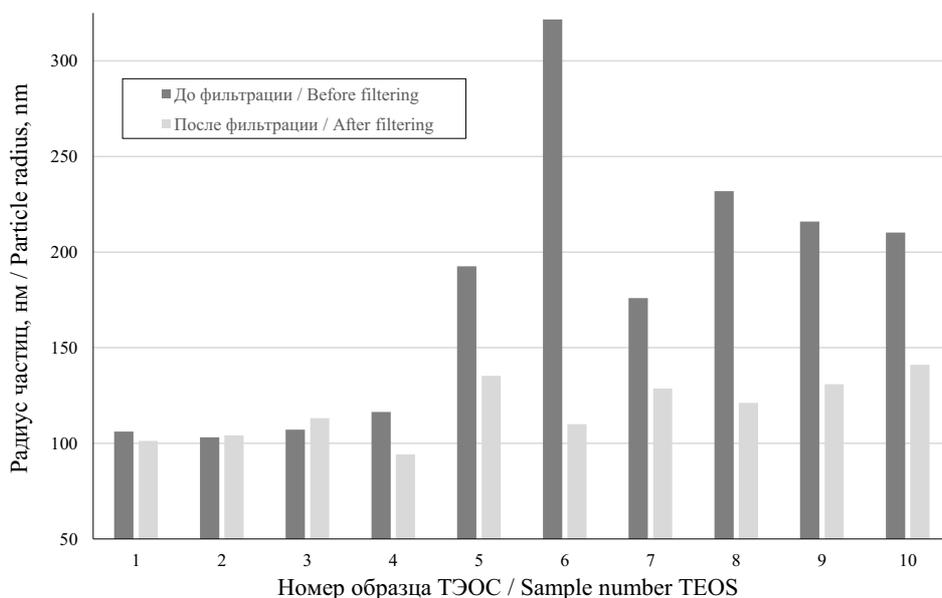


Рис. 1. Сравнение размеров частиц кремнезема, полученных в одинаковых условиях из ТЭОС различных производителей, как исходных, так и прошедших процедуру ультрафильтрации (Камашев, 2022). Номера образцов ТЭОС обозначены в соответствии с табл. 1

Fig. 1. Comparison of the sizes of silica particles obtained under the same conditions from TEOS of different manufacturers, both initial and ultrafiltered (Kamashev, 2022). The numbers of TEOS samples are designated in accordance with Table 1

нов различных производителей, мы сделали вывод о том, что их количество напрямую зависит от условий и времени хранения исследуемых ТЭОС и может служить в качестве критерия оценки относительного времени их производства.

Таким образом, на основании полученных данных нами сделано предположение об отрицательном влиянии этильных и метильных групп в исходном тетраэтоксисилане для получения воспроизводимых результатов в синтезе монодисперсных сферических частиц кремнезема из различных образцов тетраэтоксисилана. При этом незначительное содержание метокси- и этокси-групп наряду с присутствием дисилоксанов в исходном ТЭОС не оказывает значительного влияния на размеры и монодисперсность формирующихся глобул кремнезема.

ИК-спектроскопия

Исследования примесей в составе тетраэтоксисилана методом ИК-спектроскопии были проведены на ИК-Фурье-спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН. Ниже (рис. 2, а) представлены полученные результаты.

Согласно существующей интерпретации (Козлова и др., 1971), для ТЭОС характерны следующие основные полосы поглощения ИК-спектров, которые остаются без изменений, с незначительными отклонениями (Арбузова и др., 1967) для всех эфиров (табл. 3).

В исследованных нами образцах (табл. 1) присутствуют все обозначенные полосы с незначительными отличиями по частоте (табл. 2). Однако между ними существуют достаточно значительные различия в области малых длин ИК-спектров (от 500 до 800 см^{-1}), небольшие в области 1500–2700 см^{-1} и незначительные в коротковолновой области спектра 3100–3800 см^{-1} ,

связанные как со структурой исходного ТЭОС, так и с наличием в нем определенных примесей. Они, в свою очередь, и представляют основной интерес.

Согласно имеющимся литературным данным (Лазарев А. Н., 1958), область ИК-спектра в интервале 500–800 см^{-1} связана с колебаниями остова молекулы ТЭОС, а не органического радикала. В случае чистого мономера ТЭОС для нее характерна единственная полоса в области 658 см^{-1} , для дисилоксана наблюдаются две полосы в области 612 см^{-1} и 687 см^{-1} , а у трисилоксана три полосы: 589, 643 и 706 см^{-1} соответственно. Анализируя полученные нами данные ИК-спектров образцов ТЭОС (рис. 2, б), можно утверждать, что исключительно мономером представлен только образец 3. У образца 2 фиксируется значительное количество тримеров, не фиксируемых методом хроматомакс-спектрометрии, а все остальные содержат в разной концентрации дисилоксаны, что вполне согласуется с ХМС. Также у образца 2 присутствует характерная только для него полоса в области 530 см^{-1} (рис. 2, б), относительно которой какие-либо данные отсутствуют.

Ранее (Денискина и др., 1987) считалось, что наличие димеров (дисилоксанов) благоприятствует образованию монодисперсных частиц кремнезема, но не является обязательным, поскольку иризирующие осадки формировались и из частиц, сформированных на основе мономерной фракции ТЭОС, и это подтверждается данными, приведенными выше. В то же время отмечалось, что наличие более высокополимерных молекул (тримеров и выше) недопустимо. Наряду с этим фиксировался парадоксальный факт, свидетельствующий о том, что сразу после перегонки фракция, идентифицируемая по ИК-спектрам как мономерная (только полоса в области 656 см^{-1}), не давала хорошо иризирующих (монодисперсных) осадков. Однако после выстаивания в течение 2–3 месяцев монодисперс-

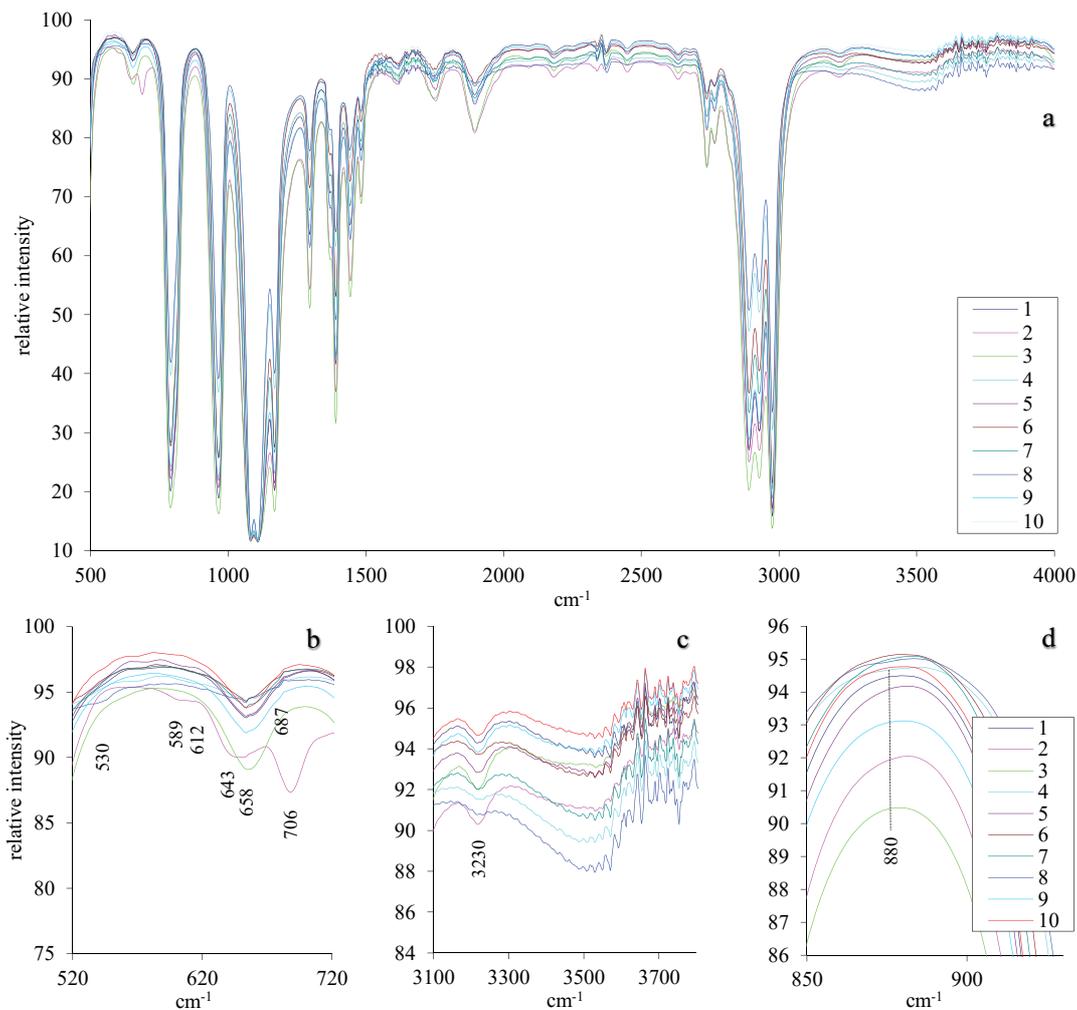


Рис. 2. ИК-спектры исследованных образцов тетраэтоксисилана:

a – общие спектры исходных образцов ТЭОС; b – область колебаний остова молекулы ТЭОС, характеризующая наличие ди- и тримеров в исходном мономере; c – характеристический пик в области 3230 cm^{-1} ; d – область поглощения гидроксильных групп этанола. Номера образцов представлены в соответствии с табл. 1

Fig. 2. IR spectra of the studied TEOS samples:

a – general spectra of the initial TEOS samples, b – vibration region of the TEOS molecule backbone and characterizes the presence of di and trimers in the initial monomer, c – characteristic peak in the region of 3230 cm^{-1} , d – absorption region of ethanol hydroxyl groups. The sample numbers are presented in accordance with Table 1

Таблица 3. Основные частоты ИК-спектров ТЭОС

Table 3. The main frequencies of the IR spectra of the TEOS

Частота (наши данные (рис. 2)), cm^{-1} Frequency (our data (Fig. 2)), cm^{-1}	Частота (Козлова и др., 1971), cm^{-1} Frequency (Kozlova et al, 1971), cm^{-1}	Тип колебания Type of oscillation
474	476	δ (Si – OC)
654	658	ν_s (Si – O)
791	793	(Si – O); ν_{as} (Si – O)
964	964	γ (CH ₂)
1082, 1107	1083, 1106	ν_s (C – O)
1296	1295	γ (CH ₂)
1382, 1390	1364, 1389	(Si – C ₂ H ₅), δ_s (CH ₃)
1442, 1483	1441, 1481	δ_{as} (CH ₃), δ (CH ₂)
2877, 2891	2876, 2890	ν_s (CH ₃), ν (CH ₂)
2931, 2976	2930, 2976	ν (CH ₃), ν_{as} (CH ₂)

Примечание: ν_s – симметричные колебания, ν_{as} – асимметричные, δ_s – ножничные, δ_{as} – деформационные асимметричные.

Notes: ν_s – symmetric oscillations, ν_{as} – asymmetric, δ_s – scissor oscillations, δ_{as} – deformation asymmetric.

ность сформированных из такого ТЭОС осадков значительно увеличивалась, несмотря на то, что полоса в области 656 см^{-1} не менялась значительным образом. Исходя из проведенных нами в первой части работы исследований (Камашев, 2022), данный факт может быть интерпретирован как следствие наличия в ТЭОС (сразу после перегонки) частиц кремнезема, образующихся в процессе контакта паров ТЭОС с парами воды в воздухе. Их присутствие в процессе дальнейшего синтеза и является основной причиной невысокой монокристаллическости формирующихся глобул кремнезема. По прошествии же 2–3 месяцев они оседают, что приводит к более стабильным результатам. Такого же эффекта, по нашему мнению, можно добиться без какого-либо ожидания, используя предложенную нами ультрафильтрацию.

Таким образом, наличие не только димеров, но и тримеров в исходном ТЭОС (образец 2), которые оказывают значительное влияние на скорость реакции образования частиц (определенное по времени изменения интенсивности светорассеяния), не отражается на монокристаллическости (стандартное отклонение меняется незначительно, яркая иризация осадков) и размерах (рис. 1) сферических частиц. Увеличение степени предварительной полимеризации исходного ТЭОС лишь стабилизирует воспроизводимость получаемых размеров за счет увеличения скорости образования и роста частиц. Следовательно, имеющиеся отличия в ИК-спектрах исследованных нами различных образцов ТЭОС в области $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ являются лишь свидетельством наличия в их составе ди- или тримеров, но не могут быть использованы для объяснения наблюдаемого (рис. 1) значительного отклонения размеров формирующихся частиц кремнезема от среднего значения.

Коротковолновая область ИК-спектра ($3100\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) соответствует –ОН группам в различном окружении (вода, этиловый спирт, гидроксисиланы, водородные связи и т. д.). Согласно имеющимся литературным данным, значительное наложение большинства полос осложняет их интерпретацию (Корякин, Кривенцова, 1973). Небольшой интерес вызывает отдельно стоящий широкий пик в области 3230 см^{-1} (рис. 2, с), согласно которому образцы № 4 и 8 незначительно отличаются от всех остальных. Однако данных по его отнесению к тому или иному типу колебаний связи в ТЭОС нет. Поскольку качество иризации опаловых матриц, полученных из этих образцов ТЭОС, значительно не отличается от остальных, то этот пик также не может служить в качестве диагностического для получения монокристаллических частиц с воспроизводимыми размерами.

Наиболее значительные различия в ИК-спектрах исследованных образцов ТЭОС проявляются в области $1500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$, однако в литературе отсутствуют варианты по идентификации данных полос поглощения. В целом в интервале $1500\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ все образцы ведут себя одинаково за исключением образцов 2 и 3, которые обладают здесь более «сглаженной» структурой. Характерные полосы присутствуют во всех образцах, причем с очень незначительными отклонениями, не более 1 см^{-1} . Лишь одна полоса поглощения имеет значительные отклонения в интервале $2366\text{--}2374\text{ см}^{-1}$. Ее интерпретация может дать дополнительные сведения

о структуре исходного ТЭОС и, как следствие, о ее влиянии на монокристаллическость образующихся частиц кремнезема. У образцов 4 и 8 присутствует незначительная асимметрия в области 880 см^{-1} (рис. 2, d), что свидетельствует о наличии некоторого количества гидроксильных групп этанола (Жданов, 1975).

Рамановская спектроскопия

Исследования примесей в составе тетраэтоксисилана методом рамановской спектроскопии были проведены на спектрометре ДФС-24 (ЛОМО, Россия) в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН. На рис. 3, а представлены полученные результаты.

Обращает на себя внимание очень сильная флуоресценция у образца 3 с максимумом в области 1900 см^{-1} (рис. 3, d). Также флуоресценция присутствует у образцов 1 и 4, но значительно меньшей интенсивности. В оставшихся образцах минимальной флуоресценцией обладают образцы 9 и 10. Как мы показали в первой части работы (Камашев, 2022), флуоресценция в подавляющей своей части связана с наличием твердофазных примесей в исходном ТЭОС и может быть практически полностью снята применением ультрафильтрации.

В области 610 см^{-1} у образца 2 (рис. 3, b) присутствует незначительный пик, предположительно связанный с группой Si–O–Si, тем самым подтверждающий наличие в данном образце дисилоксанов. У образцов 1 и 2 фиксируется пик этанола в области 880 см^{-1} и незначительный пик в области 3250 см^{-1} (рис. 3, c), характерный для ОН-групп. Наличие этанола следует отметить отдельно. Он у нас не зафиксирован методом газовой ХМС, однако подтверждается методом ИК-Фурье-спектроскопии. Наличие в этих образцах ОН-групп вполне объяснимо, поскольку оба они являются самими «старыми», и в них возможно накопление значительных количеств этанола вследствие процессов гидролиза. Следует отметить, что ОН-группы этанола разными методами фиксируются в различных образцах ТЭОС, и если методом газовой хромато-масс-спектрометрии этанол не фиксируется нигде, то ИК-Фурье-спектроскопия определяет его в образцах 4 и 8, а рамановская спектроскопия – в образцах 1 и 2. Таким образом, приведенные методы исследований в значительной степени дополняют друг друга.

То же самое касается ди- и трисилоксанов. Методом газовой ХМС фиксируются только дисилоксаны, а ИК-Фурье-спектроскопия однозначным образом (образец 2) фиксирует значительное количество трисилоксанов. Каких-либо отличий в исследованных образцах тетраэтоксисилана методом рамановской спектроскопии нами не выявлено. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП УрО РАН «Геонаука» и ЦКП «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Заключение

В предыдущей части работы по получению монокристаллических сферических частиц кремнезема (Камашев, 2022) нами было показано, что наличие посторонних твердых фаз различного состава как в исходном тетраэтоксисилане, так и в этаноле является одним из наиболее значимых факторов, влияющих на воспроизводимость размеров образующихся частиц кремнезема

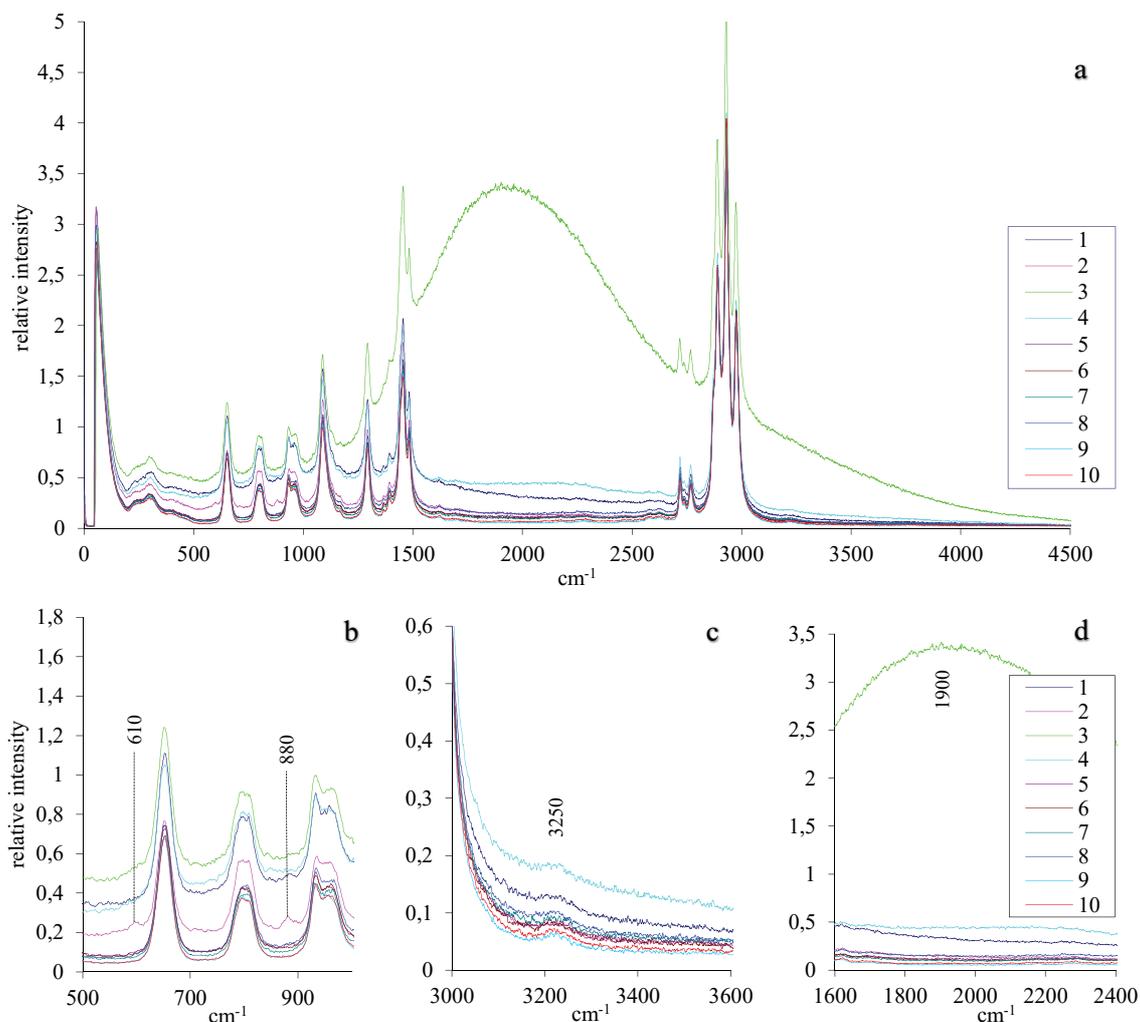


Рис. 3. Рамановские спектры использованных образцов исходного ТЭОС различных производителей:

a — общий спектр исходных образцов ТЭОС; b — пик этанола в области 880 cm^{-1} и предположительно пик связи Si–O–Si в области 610 cm^{-1} , свидетельствующий о содержании ди- и тримеров в исходном ТЭОС; c — область спектра, характеризующая наличие OH⁻ групп; d — сравнение флуоресценции исходных образцов тетраэтоксисилана. Номера образцов ТЭОС обозначены в соответствии с табл. 1

Fig. 3. Raman scattering spectra of the used samples of the initial TEOS of various manufacturers:

a — general spectrum of the initial TEOS samples, b — ethanol peak in the region of 880 cm^{-1} , and presumably the Si–O–Si bond peak in the region of 610 cm^{-1} characterizing the presence of OH⁻ groups, d — comparison of the fluorescence of the initial samples of tetraethoxysilane. Sample numbers are presented in accordance with Table 1

при заданных условиях гидролиза тетраэтоксисилана, который может быть достаточно легко устранен с применением предложенной нами процедуры ультрафильтрации. В то же время было отмечено, что наличие примесей твердой фазы является не единственной причиной подобной нестабильности.

В результате проведенных в данной работе исследований содержания примесей, составляющих с исходным тетраэтоксисиланом гомогенные растворы, нами было показано, что наличие в исходном ТЭОС ди- и трисилоксанов не оказывает значительного влияния на воспроизводимость размеров образующихся частиц кремнезема, как и незначительное содержание метокси-(–OCH₃) групп. В этом случае происходит лишь значительное увеличение скорости образования частиц. В то же время присутствие метильных (–CH₃) или этильных (–C₂H₅) групп в исходном ТЭОС влияет на гидролиз исходного силана, приводя к возможности об-

рыва цепи полимеризации и, как следствие, к отклонению размеров образующихся частиц кремнезема. Зафиксированные в значительной части образцов ТЭОС следы этанола также не оказывают влияния на процесс гидролиза и конденсации. Следы воды в исследуемых образцах ТЭОС не обнаружены.

Для получения воспроизводимых результатов по синтезу сферических частиц кремнезема заданного размера при определенных условиях необходимо в первую очередь обратить внимание на содержание твердых примесей в исходном ТЭОС (при необходимости проводя процедуру его ультрафильтрации), затем определить содержание в нем метильных (–CH₃) или этильных (–C₂H₅) групп, а при их наличии искать методы для исключения этих групп либо замены исходного ТЭОС. Наличием примесей метоксильных (–OCH₃) групп, а также содержанием ди- и трисилоксанов можно пренебречь.

Литература / References

- Арбузова В. А., Ковалев И. Р., Тихомирова Е. Н. и др. Интегральные интенсивности и ИКС поглощения метилэтоксисиланов $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$ // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. № 2. С. 320–322.
- Arbuzova V. A., Kovalev I. R., Tikhomirova E. N. et al. *Integralnye intensivnosti i IK pogloshheniya metile`toksisilanov $(\text{SN}_3)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$* (Integral intensities and IR absorption of methylethoxysilanes $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$). Dokl. Earth Sciences, 1967, V. 174, No. 2, pp. 320–322.
- Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы (природные и синтетические) / Ред. Н. В. Соболев. Новосибирск: Наука, 1987. 184 с.
- Deniskina N. D., Kalinin D. V., Kazantseva L. K. *Blagorodnye opaly (prirodnye i sinteticheskie)* (Noble opals (natural and synthetic)). Ed. N. V. Sobolev, Novosibirsk: Nauka, 1987, 184 p.
- Жданов Б. В., Жукова Л. А., Штрамбрандт Ю. М. Определение степени гидролиза тетраэтоксисилана методом ИК-спектроскопии // Тр. ВНИИхимреактивов и особо чистых хим. веществ. 1975. Вып. 37. С. 230–234.
- Zhdanov B. V., Zhukova L. A., Shtrambrandt Yu. M. *Opredelenie stepeni gidroliza tetraetoksisilana metodom IK-spektroskopii* (Determination of the degree of hydrolysis of tetraethoxysilane by IR spectroscopy). Proc. VNIikhimreaktiv and extra pure chemical. Substances, 1975, Issue 37, pp. 230–234.
- Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Ляпина О. А., Юрков Г. Ю., Куцев С. В., Шворнева Л. И. Наночастицы TiO_2 в опаловой матрице // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1337–1348.
- Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Lyapina O. A., Yurkov G. Yu., Kutsev S. V., and Shvorneva L. I. *Nanochasticy TiO_2 v opalovoy matrici* (TiO_2 nanoparticles in an opal matrix). Inorg, 2009, V. 45, No. 11, pp. 1337–1348.
- Камашев Д. В. Кинетические особенности образования надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 6. С. 18–23.
- Kamashev D. V. *Kineticheskie osobennosti obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur na osnove monodispersnykh sfericheskikh chasticz kremnezema* (Kinetic features of the formation of supramolecular structures based on monodisperse spherical particles of silica), 2016, No. 6, pp. 18–23.
- Камашев Д. В., Асхабов А. М. Кинетика роста и строение монодисперсных сферических частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // Зап. РМО. Ч. CXLVI. 2017. № 2. С. 46–57.
- Kamashev D. V., Askhabov A. M. *Kinetika rosta i stroenie monodispersnykh sfericheskikh chasticz kremnezema po danym dinamicheskogo svetorasseyaniya* (Growth kinetics and structure of monodisperse spherical silica particles according to dynamic light scattering data). Zap. RMO. Ch. CXLVI, 2017, No. 2, pp. 46–57.
- Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация // Вестник геонаук. 2022. № 11. С. 25–34.
- Kamashev D. V. *Podgotovka tetraetoksisilana dlya polucheniya monodispersnykh sfericheskikh chasticz kremnezema. Chast 1. Ultrafiltraciya* (Preparation of tetraethoxysilane to obtain monodisperse spherical silica particles. Part 1. Ultrafiltration). Vestnik of Geosciences, 2022, No. 11, pp. 25–34.
- Козлова Н. В., Базов В. П., Ковалев И. Ф., Воронков М. Г. Корреляция частот в колебательных спектрах метокси- и этоксисиланов и их дейтерозамещенных // Изв. АН ЛатвССР, серия хим. 1971. № 4. С. 604–615.
- Kozlova N. V., Bazov V. P., Kovalev I. F., Voronkov M. G. *Korrelyaciya chastot v kolebatelnyh spektrax metoksi- i etoksisilanov i ih dejterozameshennyh* (Frequency correlation in the vibrational spectra of methoxy- and ethoxysilanes and their deuterio-substituted ones). Proc. Academy of Sciences of the Latvian SSR, a series of Chem., 1971, No. 4, pp. 604–615.
- Корякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 174 с.
- Koryakin A. V., Kriventsova G. A. *Sostoyanie vody v organicheskikh i neorganicheskikh soedineniyakh* (State of water in organic and inorganic compounds), Moscow: Nauka, 1973, 174 p.
- Кувшинова Т. Б., Буслаева Е. Ю., Егорышева А. В., Володин В. Д., Скориков В. М., Кожбахтеев Е. М. Синтез нанокмполитов на основе опаловой матрицы и халькогенидов висмута // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1441–1445.
- Kuvshinova T. B., Buslaeva E. Yu., Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., Kozhbakhteev E. M. *Sintez nanokompozitov na osnove opalovoy matricy i halkogenidov vismuta* (Synthesis of nanocomposites based on opal matrix and bismuth chalcogenides). Inorganic Materials, 2008, V. 44, No. 12, pp. 1441–1445.
- Лазарев А. Н., Воронков М. Г. Колебания цепей кремнекислотных тетраэдров в спектрах полиалкоксисилоксанов // Химия и практическое применение кремнийорганических соединений: Материалы техн. совещания. Л., 1958. Вып. 3. С. 52–58.
- Lazarev A. N., Voronkov M. G. *Kolebaniya cepej kremnekislotnykh tetraedrov v spektrah polialkoksisisiloksanov* (Vibrations of the chains of silicic acid tetrahedra in the spectra of polyalkoxysiloxanes). Chemistry and practical application of organosilicon compounds. Materials tech. Meetings, Leningrad, 1958, issue 3, pp. 52–58.
- Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г. Особенности формирования регулярной опаловой структуры из сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 1. С. 69–75.
- Maslov V. A., Kravtsov S. B., Novikov I. A., Usachev V. A., Fedorov P. P., Tsvetkov V. B., Yarotskaya E. G. *Osobennosti formirovaniya regulyarnoy opalovoy struktury iz sfericheskikh chasticz kremnezema v razlichnykh kolloidnykh rastvorah* (Features of the formation of a regular opal structure from spherical silica particles in various colloidal solutions). Condensed media and interphase boundaries, 2022, V. 24, No. 1, pp. 69–75.
- Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ. 1977. № 7. С. 1625–1627.
- Ryabenko E. A., Kuznetsov A. I., Shalumov B. Z., et al. *O raspredelenii primesej mezhdu fazami pri glubokoj oчитске tetraetoksisilana rastvorom ammiaka* (On the distribution of impurities between phases during deep purification of tetraethoxysilane with an ammonia solution).



- bution of impurities between phases during deep purification of tetraethoxysilane with an ammonia solution). Zh. 1977, No. 7, pp. 1625–1627.
- Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Трехмерные нанокomпозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Ч. III // Микросистемная техника. 2004. № 8. С. 9.
- Samoilovich M. I., Kleshcheva S. M., Belyanin A. F., Zhitkovsky V. D., Tsvetkov M. Yu. *Trehmernye nanokompozity na osnove uporyadochennyh upakovok nanosfer kremnezema* (Three-dimensional nanocomposites based on ordered packing of silica nanospheres). Part III. *Microsystem Technology*, 2004, No. 8, pp. 9.
- Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 2. С. 188–193.
- Serdobintseva V. V. and Kalinin D. V. *Kinetika nadmolekulyarnoj kristallizacii pri obrazovanii struktur blagorodnogo opala* (Kinetics of supramolecular crystallization during the formation of noble opal structures). *Geol.* 2000, V. 41, No. 2, pp. 188–193.
- Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4. Пол — Три / Под ред. Н. С. Зефирова. М., 1995. 639 с.
- Chemical Encyclopedia: in 5 Volumes. V. 4. Pol — Tri. Ed. N. S. Zefirov. Moscow, 1995, 639 p.
- Amri R., Sahel S., Mana C., Bouaziz L., Gamra D., Lejeune M., Clin M., Zellama K., Bouchriha H. Experimental evidence of the photonic band gap in hybrid one-dimensional photonic crystal based on a mixture of (HMDSO, O₂) // *Superlattices and Microstructures*. 2016. V. 96. P. 273–281.
- Bellssa J., Rabaste S., Plenet J. C., Dumas J., Mugnier J., Marty O. Eu³⁺-doped microcavities fabricated by sol-gel process // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 79. P. 2142–2144.
- Joannopoulos J. D., Winn J. N., Meade R. D. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Second edition. Princeton University Press, Princeton. 2008.
- Kim H., Kim S., Jeong W. C., Yang S. Low-Threshold lasing in 3D dye-doped photonic crystals derived from colloidal self-assemblies // *Chemistry of Materials*. 2009. V. 21. P. 4993–4999.
- Marlow F., Muldarisnur M., Sharifi P., Brinkmann R., Mendive C. *Angew Opals: status and prospects* // *Angewandte Chemie International Edition*. V. 48, Issue 34. P. 6212–6233.
- Nair R. V., Tiwari A. K., Mujumdar S., Jagatap B. N. Photonic-band-edge-induced lasing in self-assembled dyeactivated photonic crystals // *Physical Review A* 85. 2012. 023844.
- Norris D. J., Arlinghaus E. G., Meng L. L., Heiny R., Scriven L. E. Opaline photonic crystals: how does self-assembly work? // *Advanced Materials*. 2004. V. 16. P. 1393–1399.
- Painter O., Lee R. K., Scherer A., Yariv A., Brien J. D. O., Dapkus P. D., Kim I. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser // *Science*. 1999. V. 284. P. 1819.
- Pan G., Kesavamoorthy R., Asher S. A. Optically nonlinear Bragg diffracting nanosecond optical switches // *Physical Review Letters*. 1997. V. 78. P. 3860–3863.
- Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid and Interface Sci.*, 1968. V. 26. P. 62–69.
- Velev O. D., Jede T. A., Lobo R. F., Lenhoff A. M. Porous silica via colloidal crystallization // *Nature*. 1997. V. 389. N. 6650. P. 447–448.
- Venditti I., Fratoddi I., Palazzesi C., Proposito P., Casalboni M., Cametti C., Battocchio C., Polzonetti G., Russo M. V. Self-assembled nanoparticles of functional copolymers for photonic applications // *Journal of Colloids and Interface Science*. 2010. V. 348. P. 424–430.
- Vynck K., Cassagne D., Centeno E. Superlattice for photonic band gap opening in monolayers of dielectric spheres // *Optics Express*. 2006. V. 14. P. 6668–6674.
- Wendt J. R., Vawter G. A., Gourley P. L., Brennan T. M., Hammons B. E. Nanofabrication of photonic lattice structures in GaAs/AlGaAs // *Journal of Vacuum Science & Technology*. 1993. P. 2637–2640.

Received / Поступила в редакцию 28.04.2023