



УДК 47.09.29: 31.15.35

А. О. Белорус, Е. В. Мараева, Ю. М. Спивак
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Современные методы анализа параметров пористой структуры материалов. Исследование порошков пористого кремния методом капиллярной конденсации

Рассмотрены различные методы характеристики параметров пористой структуры материалов, в частности, особенности применения методов тепловой десорбции азота для исследования нанопорошков пористого кремния. Показано, что наибольшая доля пор в исследуемых образцах отвечает размерам менее 5 нм.

Пористые наноматериалы, пористый кремний, удельная поверхность, адсорбция, десорбция

Материалы с высокой пористостью применяются в сенсорике газовых сред, медицине, катализе, в качестве радиопоглощающих, звуко- и теплоизолирующих покрытий, для решения задач хранения компонентов в адсорбированном виде, например, в используемых в альтернативной энергетике системах хранения водорода. Контроль пористой структуры таких материалов является необходимым условием для создания эффективных приборов на их основе.

В широком смысле понятие пористости включает сведения о морфологии пористого тела. Часто структурные характеристики (размер пор, распределение по размерам, объем пор, удельная поверхность) объединяют термином «текстура пористого тела». Согласно рекомендациям ИЮПАК, пористые тела классифицируют по преимущественному размеру пор на микропористые (поры до 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (выше 50 нм); по однородности этих размеров – однородно- и разнородно-пористые; по жесткости структуры – на жесткие и набухающие. Текстура продукта определяется концентрацией и дисперсностью компонентов в исходном материале, соотношением плотностей исходного и конечного продуктов, глубиной химических превращений. Изучение пористости важно в адсорбционных и каталитических процессах для

оценки влияния внутренней диффузии на их скорость, а также для синтеза структур в производстве газочувствительных датчиков, строительных и теплоизолирующих материалов, наполнителей, адсорбентов для газовой хроматографии и др.

В работе [1] приведен краткий обзор современных методов исследования параметров пористой структуры материалов. Согласно [1] методы характеристики пористой структуры можно классифицировать по трем основным физическим принципам, на которых они основаны. Первый класс методов включает различные методики микроскопии, обеспечивающие прямое наблюдение поверхности или скола изучаемого материала. Сюда относятся сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, различные методики семейства сканирующей зондовой микроскопии и др. [2]. Анализ микрофотографий позволяет получить количественную информацию об участке поверхности, однако подготовка образцов к исследованию такими методами, как правило, довольно сложная и трудоемкая, сами методы дорогостоящие, зачастую разрушающие, применимы не ко всем типам пористых материалов. Например, высокопористые хрупкие образцы могут разрушаться при подготовке или в процессе исследований и т. п. [2].

Непроникающие методы контроля основаны на явлениях рассеяния излучения и распространения волн, спектроскопии времени жизни позитронов [1] и др. Эти методы, как правило, применяются для анализа как открытой, так и закрытой системы пор, но требуют дорогостоящего оборудования и сложной математической обработки результатов.

К проникающим методам анализа относятся методы, связанные с явлениями адсорбции газов, ртутная порометрия и калориметрические методы.

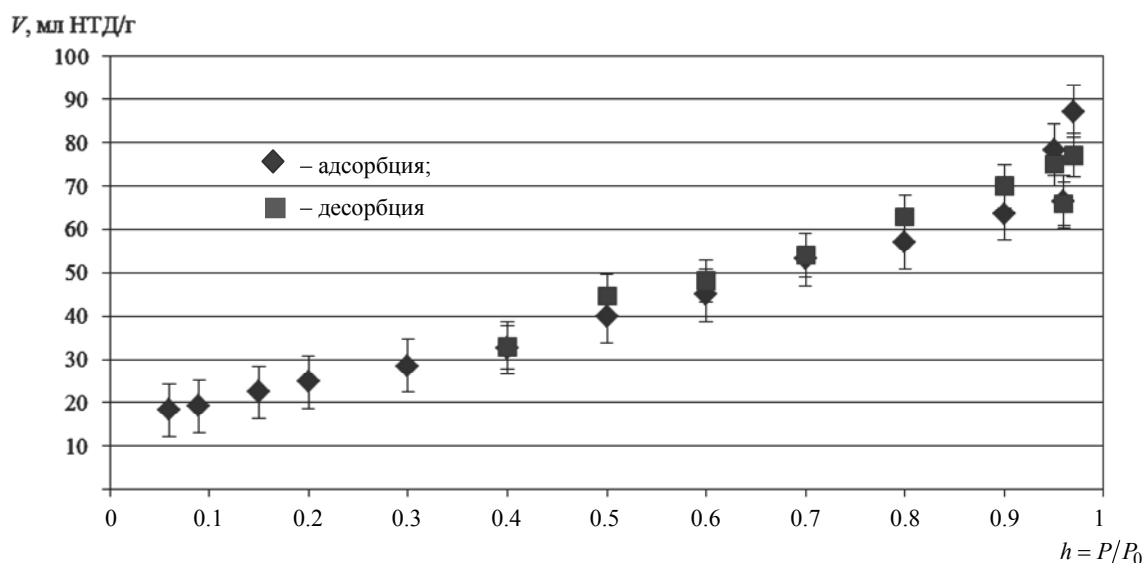
Адсорбционные методы исследования можно назвать самым распространенным способом анализа пористой структуры материалов. Прямые адсорбционные измерения могут осуществляться в статических условиях, когда перенос адсорбтива на поверхность твердого тела обусловлен преимущественно диффузией. Если перенос адсорбтива на поверхность твердого тела осуществляется потоком газа-носителя, принудительно перемещаемого относительно адсорбента, эти методы измерения адсорбции называют проточными или динамическими – они широко используются в экспрессных измерениях. Такой способ исследования реализуется в приборах серии «Сорби», в частности, в приборе «Сорби MS», используемом в данной работе. Прибор позволяет исследовать различные по размерам пористые системы: проводить измерения полной удельной поверхности по методу Брунауэра–Эметта–Теллера; измерять внешнюю удельную поверхность (внешнюю – без учета микропор, так как они при этом заполняются жидким адсорбатом) и оценивать удельный объем микропор; исследовать процессы капиллярной конденсации в мезопорах и получать ин-

формацию о распределении мезопор по размерам. Преимуществом метода являются возможность проведения неразрушающего контроля и отсутствие необходимости использовать токсичные вещества. Подробнее метод и его особенности на примере исследования пористой золь-гель-системы «диоксид кремния – диоксид олова» рассмотрен в работах [3], [4]. К недостаткам методики следует отнести возможность исследовать только объемные (порошковые) образцы, а также необходимость обращаться к математическим моделям при расчете параметров пористой структуры.

Метод ртутной порометрии [1], в котором ртуть вдавливают в пористое тело, также дает возможность исследовать распределение по размерам мезо- и макропор. Поскольку ртуть не смачивает тела, по мере увеличения давления заполняются все более мелкие поры. В калориметрических методах [1] изменение энтальпии измеряется после погружения сухого образца в жидкость. Комбинацией непроникающих и проникающих методов контроля является эллипсометрия [5], основанная на исследовании изменения состояния поляризации света после взаимодействия его с поверхностью.

Следует отметить, что для всех указанных методов характерны определенные достоинства и недостатки. Полное изучение пор всех размеров возможно лишь комплексным применением нескольких независимых методов.

В работе исследовались образцы пористого кремния в виде порошка. Порошки на основе пористого кремния в настоящее время являются активно исследуемым материалом для создания наноконтейнеров для транспортировки лекар-



ственных средств [6]. При этом важны характеристики такого материала: контролируя размеры пор, можно управлять размерами молекул лекарств или вспомогательных веществ, вводимых в пористую матрицу-контейнер; управляя развитостью поверхности и пористостью, возможно в перспективе регулировать скорость высвобождения лекарственного препарата и скорость рассасывания контейнера в организме и др. Геометрические характеристики пористого кремния, а также фазовый состав его поверхности, свойства гидрофобности-гидрофильности, оптические, механические и другие будут существенно зависеть от технологических условий получения и постобработки, а также от выбора параметров исходного монокристаллического кремния [7], [8].

Пористый кремний получали методом электрохимического анодного травления в водном растворе на основе плавиковой кислоты с добавлением изопропанола и перекиси водорода [9]. Выбор технологических условий получения обусловлен требованием к характеристикам пористой структуры (мезопоры) и опирается на предыдущие исследования научной группы [6]–[8].

На рисунке приведена полная изотерма адсорбции/десорбции для порошков пористого кремния, полученных методом электрохимического травления, из пластин монокристаллического кремния марки КЭФ-1. В таблице для примера приведены ре-

зультаты исследования параметров пористой структуры образца пористого кремния, полученного методом электрохимического травления исходной пластины КЭФ-1(111).

| Диаметр пор (D_i), нм | Суммарный объем пор (dV_i/V_{sum}), % |
|---------------------------|---|
| 3.496 | 34.529 |
| 4.430 | 7.781 |
| 5.863 | 14.157 |
| 8.441 | 19.137 |
| 14.998 | 5.267 |
| 29.351 | 0 |
| 43.560 | 0 |
| 56.122 | 19.130 |

Данные получены на приборе «Сорби MS» (ЗАО «МЕТА», Новосибирск) с использованием программного обеспечения SoftSorbII. Из полученных данных видно, что в исследуемом образце наибольшая доля пор отвечает размерам менее 5 нм. Более подробно результаты исследования серии порошков пористого кремния обсуждаются в [10].

Работа поддержана проектами «Исследование структуры пористых материалов по спектрам поглощения введенных в поры наночастиц халькогенидов свинца» (договор № НК 14-02-31680\14), «Получение и исследование пористых систем, функционализированных наноматериалами, применений в фотонике, сенсорике и медицине» (в рамках госзадания Минобрнауки РФ № 16.2112.2014/К (проектная часть).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Low dielectric constant materials for microelectronics / K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, Z. S. Yanovitskaya // J. of Applied Physics. 2003. Vol. 93, № 11. P. 8793–8841.
2. Изучение структурно-морфологических особенностей макропористого кремния при препарировании образцов остросфокусированным ионным пучком / Ю. М. Канагеева, А. Ю. Савенко, В. В. Лучинин, В. А. Мошников, С. П. Зимин, Э. Ю. Бучин // Петерб. журн. электроники. 2007. № 1. С. 30–34.
3. Леньшин А. С., Мараева Е. В. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2011. № 6. С. 9–16.
4. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes / I. E. Gracheva, V. A. Moshnikov, E. V. Maraeva, S. S. Karpova, O. A. Aleksandrova, N. I. Alekseyev, V. V. Kuznetsov, G. Olchowik, K. N. Semenov, A. V. Startseva, A. V. Sitnikov, J. M. Olchowik // J. of Non-Crystalline Solids. Elsevier Science Publishing Company, Inc. 2012. № 358. P. 433–439.
5. Dultsev F. N., Baklanov M. R. Nondestructive determination of pore size distribution in thin films deposited on solid substrates // Electrochemical and Solid-State Letters. 1999. Vol. 2, № 4. P. 192–194.
6. Белорус А. О. Применение пористого кремния в биомедицине // Молодой ученый. 2013. № 8. С. 69–74.
7. Investigations of nanoreactors on the basis of p-type porous silicon: Electron structure and phase composition / A. S. Lenshin, V. M. Kashkarov, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov // Materials Chemistry and Physics. 2012. Vol. 135, iss. 2–3. P. 293–297.
8. Определение параметров пористой структуры в por-Si и $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ путем компьютерной обработки данных растровой и атомно-силовой микроскопии / Ю. М. Спивак, Е. Н. Соколова, О. С. Петенко, П. Г. Травкин // Молодой ученый. 2012. № 5 (40). С. 1–4.
9. Пат. РФ № 122385 U1. МПК C25D11/00 (2006.01), C25D19/00 (2006.01). Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников / П. Г. Травкин, Е. Н. Соколова, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников. Опубл. 27.11.2012. Бюл. № 33.

10. Preparation and investigation of porous silicon nanoparticles for targeted drug delivery / Yu. M. Spivak, E. V. Maraeva, A. O. Belorus, A. V. Molchanova, N. R. Nig-

madzyanova // Smart Nanocomposites. 2014. Vol. 4, № 1. P. 115–118.

A. O. Belorus, E. V. Maraeva, Yu. M. Spivak
Saint-Petersburg state electrotechnical university «LETI»

MODERN METHODS FOR THE POROUS MATERIALS ANALYSIS. INVESTIGATION OF POROUS SILICON NANOPOWDERS USING OF CAPILLARY CONDENSATION METHOD

Various methods for studying the main porous materials parameters are considered and compared. The method of thermal desorption of nitrogen was applied for nano porous silicon powders; the peculiarities of its application are revealed. It is shown that most of the pores in the porous silicon correspond to the size less than 5 nm.

Porous materials, porous silicon, specific surface area, adsorption, desorption

УДК 53.082.6, 620.181

С. А. Марцынюков, Д. К. Кострин, В. В. Черниговский
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

А. А. Лисенков
Институт проблем машиноведения Российской академии наук

Физико-технические основы термических методов исследования свойств материалов и определения толщины покрытий

Рассмотрены физические основы термических методов исследования свойств материалов и определения толщины покрытий. Рассмотрена техническая реализация методов с использованием лазерного источника нагрева с регулируемой мощностью излучения. Продемонстрированы примеры определения температуры фазовых превращений и вычисления толщины формируемых покрытий.

Термический метод, фазовое превращение, нагрев материалов, лазерное излучение, толщина покрытий

Для теплофизического исследования материалов и определения толщины формируемых покрытий применяются комплексы, использующие источники излучения с регулируемой энергией воздействия на объект исследования [1]. Лазеры на основе газового разряда за счет высокого значения плотности потока энергии и высокой пространственной однородности обеспечивают уникальные технологические возможности в этом направлении. Наиболее широко с этой целью применяются молекулярные CO₂-лазеры с длиной волны излучения 10.6 мкм [2].

Термические методы анализа веществ и материалов развиваются в нескольких направлениях [3]. При этом основная задача заключается в расширении диапазона регулируемых температур, при которых производятся теплофизические исследования.

Фазовые превращения в материалах. У кристаллических веществ температура плавления ($T_{пл}$) постоянна, но зависит от строения и наличия примесных добавок. Аморфные тела фиксированную температуру плавления не имеют, такие свойства как плотность и вязкость при нагре-