

## Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния рентгеновским методом

© В.В. Ратников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 14 декабря 1996 г.)

Предлагается простой метод определения пористости фрактальных материалов, основанный на измерении поглощения рентгеновских лучей при их прохождении через исследуемые образцы. Метод позволяет проводить экспрессные измерения интегральной пористости объектов, не требует специальной подготовки объектов, не загрязняет и не разрушает их структуру. На примере синтетических опалов и пористого кремния продемонстрированы возможности метода.

В настоящее время интенсивно развиваются физика и технические применения фрактальных структур. После открытия в 1990 г. Канхэмом фотолюминесценции пористого кремния (ПК) в видимой области [1] постоянно растет число физических и химических методов превращения Si в эффективный излучатель света, хотя основным по-прежнему остается метод анодного травления Si. В то же время перспективным представляется получение наноразмерных кристаллитов Si (квантово-размерная модель фотолюминесценции остается до настоящего времени преобладающей) путем заполнения пустот в циолитах и опаловых решетках. Тем более что к настоящему времени получены достаточно совершенные кристаллы синтетических опалов, представляющие собой систему плотноупакованных сфер аморфного SiO<sub>2</sub> диаметром 2000–2500 Å [2]. В свою очередь большие сферы могут состоять из сфер меньшего размера (300–400 Å), а последние — из мелких сфер диаметром ~ 70 Å. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты между сферами вместе с соединяющими их каналами образуют так называемую кластерную решетку — правильную трехмерную систему полостей, при заполнении которых различными веществами получают объекты с интересными электронными и оптическими свойствами [3,4].

Однако структура ПК и опалов изучена к настоящему времени недостаточно. Среди структурных характеристик как ПК, так и опаловых решеток одной из важнейших является значение их пористости  $P$ .

Используемые в настоящее время методы газовой и жидкостной порометрии имеют существенные недостатки, такие как загрязнение образцов при измерении, необходимость значительных затрат времени, получение информации лишь об открытых порах. Мы предлагаем использовать для определения пористости метод, основанный на измерении поглощения рентгеновских лучей (РЛ), позволяющий избежать вышеперечисленных недостатков газовой и жидкостной порометрии и существенно повысить точность определения пористости.

### 1. Метод измерения

Метод рентгеновской абсорбционной порометрии был реализован на стандартном источнике монохроматизованного рентгеновского излучения ДРОН-2.0

(Ge(111)-монохроматор, CuK<sub>α1</sub>-излучение). Коллимация пучка РЛ щелями (0.05 × 0.5 mm) позволяла проводить локальные измерения пористости по образцу.

Пористость синтетических опалов  $P_{op}$  и пористого кремния  $P_{ps}$  определялась из измеряемой экспериментально плотности  $\rho_{op}$  и  $\rho_{ps}$  соответственно при известных значениях плотности аморфного SiO<sub>2</sub> без пор  $\rho^{(aSiO_2, Si)}$ , из которого состоят сферы в опалах, и плотности монокристаллического кремния  $\rho^{Si}$

$$P_{(op,ps)}, \% = \frac{\rho^{(aSiO_2, Si)} - \rho_{(op,ps)}}{\rho^{(aSiO_2, Si)}} \cdot 100. \quad (1)$$

Значения  $\rho_{(op,ps)}$  определялись по поглощению РЛ при прохождении через слой  $t$  вещества

$$\rho_{(op,ps)} = \frac{\ln(I_0/I)}{(\mu/\rho)^{(aSiO_2, Si)}(t/\cos\varphi)}, \quad (2)$$

где  $I_0$  и  $I$  — падающая и прошедшая интенсивности РЛ (в imp/s),  $(\mu/\rho)^{(aSiO_2, Si)}$  (cm<sup>2</sup>/g) — массовый коэффициент поглощения РЛ веществом с плотностью  $\rho^{(aSiO_2, Si)}$  (g/cm<sup>3</sup>),  $\varphi$  — угол между нормалью к поверхности образца и падающим пучком РЛ.

Значение  $\rho^{Si} = 2.33$  g/cm<sup>3</sup> известно точно [5], в то время как величина  $\rho^{aSiO_2}$  менее определена. Поэтому  $\rho^{aSiO_2}$  мы получали из сравнительных измерений углов полного внешнего отражения РЛ плавленого (аморфного, без пор по оптическим данным) и монокристаллического кварца. Их плотности относятся как квадраты углов полного внешнего отражения. Используя значение плотности монокристаллического кварца 2.65 g/cm<sup>3</sup>, мы получили экспериментально величину плотности аморфного кварца  $\rho^{aSiO_2} = 2.22$  g/cm<sup>3</sup>. Зная  $\rho^{aSiO_2}$ , определили значение  $(\mu/\rho)^{aSiO_2} = 34.67$  cm<sup>2</sup>/g для сплошного аморфного SiO<sub>2</sub>, которое оказалось близким к рассчитанному в [5] для веществ с известной химической формулой (34.95 cm<sup>2</sup>/g). Используя теперь экспериментальные значения  $\rho^{aSiO_2}$  и  $(\mu/\rho)^{aSiO_2}$  и измеряя в эксперименте  $I_0$ ,  $I$ , с помощью (2) и (1) рассчитывали значения плотности и пористости исследуемых объектов.

Значение  $\varphi = 0$  при измерении опалов, для чего в качестве рабочего фиксировалось положение образца

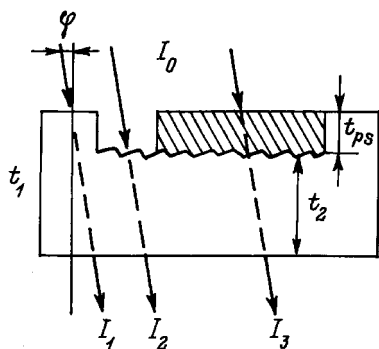


Схема измерения поглощения рентгеновских лучей образцом пористого кремния на Si.

при максимальной пропускаемой интенсивности  $I$ . Толщина опалов  $t$  измерялась микрометром с относительной погрешностью  $\pm 0.2\%$ , относительная погрешность измерения  $I_0$  была  $\pm 0.1\%$ , а изменения  $I$  —  $\pm 1\%$ , что давало для опалов с  $t = 0.5 \text{ mm}$   $\Delta P/P = \pm 1.5\%$ .

Поскольку измерения выполнялись для пористого кремния на подложке Si, для расчетов необходимы были значения толщины  $t_{ps}$ . С этой целью в ПК вытравливалось небольшое окно (травление в КОН проходило от границы раздела ПК-Si). Из-за шероховатости этой границы определение толщины  $t_{ps} = t_1 - t_2$  проводилось рентгеновским методом (см. рисунок). Измеренные значения  $I_1$  и  $I_2$  давали по (2)  $t_1$  и  $t_2$ , а следовательно, и  $t_{ps}$ . Далее, измеряя  $I_3$ , находили  $\rho_{ps}$  по (2) и  $P_{ps}$  по (1). Необходимые значения  $\rho^{Si}$  и  $(\mu/\rho)^{Si}$  хорошо известны из [5]. Но в отличие от опалов угол  $\varphi$  был взят при измерениях равным  $2-3^\circ$  для того, чтобы исключить вклад малоуглового и зеркального отражений в регистрируемую интенсивность  $I_3$ . С этой целью слой ПК находился при измерениях на входе пучка РЛ в образец. Кроме того, измерения для ПК проводились сразу после получения слоев ПК.

## 2. Образцы и экспериментальные результаты

Пористость измерялась для трех типов синтетических опалов: моно- и поликристаллического (по оптическим измерениям) и очень плотного, полученного отжигом исходного опала на воздухе.

Определение пористости проводилось для ПК, полученного методом анодного травления  $p$ -типа Si (111) ( $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ) при естественном освещении и подсветках W-лампой накаливания и Hg-лампой без фильтра. Детали получения ПК и его микроструктуры подробно изложены в [6].

Результаты измерений плотности синтетических опалов  $\rho_{op}$  и пористого кремния  $\rho_{ps}$ , а также рассчитанные на их основе значения пористости  $P_{op}$  и  $P_{ps}$  приводятся в таблице.

## 3. Обсуждение результатов

Результаты измерений показывают, что моно- и поликристаллические синтетические опалы имеют практически одинаковую пористость. Образец № 28 характеризуется значительно более низким значением пористости, что связано, очевидно, с изменением объема пустот и сечения каналов между большими сферами [3]. Наш метод определяет интегральную пористость материала. Это объясняет для опалов № 8 и 10 более высокие значения  $P_{op}$  (%), чем  $P = 26\%$ , которое получается для суммарного объема октаэдрических и тетраэдрических пор для упаковки шаров [7]. Поскольку жидкостная порометрия дает значение пористости только для открытых пор, совместное использование обоих методов позволит разделить доли открытых (для заполнителя) и закрытых пор в опалах. Следует отметить, что значения интегральной пористости по оптическим измерениям коэффициента преломления могут сильно исказить абсорбированные на их поверхности в процессе получения опалов инородные вещества и остаточные газы в закрытых порах.

Измерение пористости ПК проводилось сразу же после их получения и сушки. Это существенный момент, так как значительно возросшая поверхность ПК интенсивно окисляется и абсорбирует из воздуха такие химические элементы, как азот, водород и углерод. Так, Канхэм обнаружил, что содержание кислорода и углерода изменилось от 0.8 и 0.02 at.% в свежеприготовленном ПК до 16 и 7.5 at.% после десяти недель хранения на воздухе соответственно [8]. Такое изменение элементного состава делает неопределенным значение  $(\mu/\rho)^{Si}$  в (2), которое при расчетах пористости ПК берется равным  $(\mu/\rho)^{Si} = 60.3 \text{ cm}^2/\text{g}$  [5]. Кроме того, при окислении ПК его пористость будет уменьшаться, так как в  $\text{SiO}_2$  объем на атом Si в 2.26 раза больше, чем в монокристаллическом Si [9].

Приводимые в таблице значения пористости ПК показывают существенное (на 10%) возрастание  $P_{ps}$  (%) при анодном травлении с интенсивной (120 люкс) подсветкой ртутной лампой без фильтра.

В [6] это объясняется тем, что подсветка ускоряет реакцию химического взаимодействия Si с электролитом за счет окисления. В [6] также отмечается хорошая корреляция пористости, полученной рентгеновским и гравиметрическим методами.

Значения плотности  $\rho_{(op,ps)}$  и пористости  $P_{(op,ps)}$  синтетических опалов и пористого кремния

Номер образца	$\rho_{(op,ps)}, \text{ g/cm}^3$	$P_{(op,ps)}, \%$	Примечания
8	1.28	42.35	Монокристаллический опал
10	1.27	42.50	Поликристаллический опал
28	1.65	25.80	Термообработанный опал
1А-ПК	0.67	71.25	Естественное освещение
2А-ПК	0.65	72.10	W-лампа
5А-ПК	0.42	82.00	Hg-лампа без фильтра

Таким образом, предлагаемый метод рентгеновской порометрии позволяет проводить экспрессные измерения интегральной пористости веществ, включая закрытые для газов и жидкостей поры. Метод не трудоемок, не требует специальной подготовки образцов, не разрушает и не загрязняет образцы, а также не нарушает их структуру. Может быть реализован на любом стандартном источнике монохроматического рентгеновского излучения. На примере синтетических опалов и ПК показана чувствительность метода к физическим воздействиям на пористые материалы (термообработка для опалов и подсветка при получении ПК).

В заключение автор выражает благодарность Е.В. Астровой и Д.А. Курдюкову за предоставленные образцы, М.П. Щеглову за измерения плотности плавленого кварца и Л.М. Сорокину за полезное обсуждение результатов работы.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№ 96-02-16948а и № 96-02-16907а).

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 10, 1046 (1990).
- [2] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. *Кристаллография* **38**, 3, 111 (1993).
- [3] В.Н. Богомолов, С.А. Ктиторов, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович, Д.В. Смирнов. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 9, 738 (1995).
- [4] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 7, 496 (1996).
- [5] А. Гинье. *Рентгенография кристаллов*. ГИФМЛ, М. (1961). 604 с.
- [6] Е.В. Астрова, Р.Ф. Витман, А.А. Лебедев, В.В. Ратников, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь. *ФТП*. В печати.
- [7] Г.Б. Бокий. *Кристаллохимия*. Наука, М. (1971). 400 с.
- [8] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pikerling, Y.M. Keen. *J. Appl. Phys.* **70**, 1, 422 (1991).
- [9] V.J. Mrstik, A.G. Revez, M. Ancona. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 8A, 2020 (1987).