

## Исследование микропористости нанопористых пленок углерода методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей

© Е.А. Репникова, С.В. Сюсина

Петрозаводский государственный университет,  
185640 Петрозаводск, Россия  
e-mail: erepn@psu.karelia.ru

(Поступило в Редакцию 8 февраля 2008 г.)

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей выявлено структурное различие в микропористой структуре нанопористых пленок углерода, которое заключается в большей пористости слоев, формируемых из карбида титана. Показано, что форма пор является равноосной. Большой вклад в пористость исследуемых пленок нанопористого углерода вносят поры диаметром 20 Å.

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей получены характеристики пористой структуры слоев нанопористого углерода, синтезированного из порошков карбида титана и кремния. Показано, что пористая структура формируется за счет образования двух размерных фракций пор равноосной формы радиусом 10 и 40 Å. Основной вклад в пористость пленок вносят поры меньшей размерной фракции — их доля оставляет 46 и 10% для слоев синтезированных из карбида титана и кремния соответственно.

PACS: 61.05.cf, 61.46.-w

Возросший интерес к нанокompозитам обусловлен, прежде всего, применением нанопористых материалов в таких перспективных отраслях, как углеродная и водородная энергетика, появлением принципиально новых подходов к стерилизации продуктов фармакологии, пищевой промышленности и биотехнологии.

Пленки нанопористого углерода формировались из порошков карбида титана и кремния с размером частиц менее 40 мкм. В порах полученных заготовок синтезировался пироуглерод в количестве 7–8 vol.% для связывания частиц карбида в единый композиционный материал. Полученный полуфабрикат обрабатывался хлором при 700–1000°C до полного удаления карбидообразующего элемента. Толщина пленок составляла 0.5 мм.

Исследование микропористости пленок нанопористого углерода проводилось методом малоуглового рассеяния (МУР) рентгеновских лучей. Использование данного метода исследования наиболее оправданно для получения сведений о микропористой структуре объектов с диаметром пор от 20 до 600 Å, причем метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей является методом неразрушающего контроля за состоянием пористости.

Получение угловых зависимостей интенсивностей рассеяния выполнялось в малоугловой камере КРМ-1 в медном фильтрованном излучении. Интервал исследования изменялся от 8 до 120 мин. Шаг сканирования изменялся от 1 до 20 мин в зависимости от характера спада кривых распределения интенсивностей рассеяния. Каждый объект исследования рентгенографировался не менее трех раз. Разброс в значениях интенсивности был не более 5% в головной и 3% — в хвостовой частях кривых рассеяния. Стабильность работы установки в долговременном режиме, а также перевод значений интенсивности в абсолютные [1] и электронные единицы проводился с использованием в качестве эталона образ-

ца стеклоуглерода, который отвечал всем требованиям, предъявляемым к эталону для проведения малоугловых исследований.

Кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния пленками, полученными путем синтеза из карбидов титана и кремния, имеют вид плавно спадающих с углом рассеяния зависимостей, что свидетельствует о рассеянии рыхлоупакованной системой частиц. Значения интенсивности рассеяния были приведены к максимальной интенсивности, соответствующей оптимальной толщине образца. Оптимальная толщина оценивалась

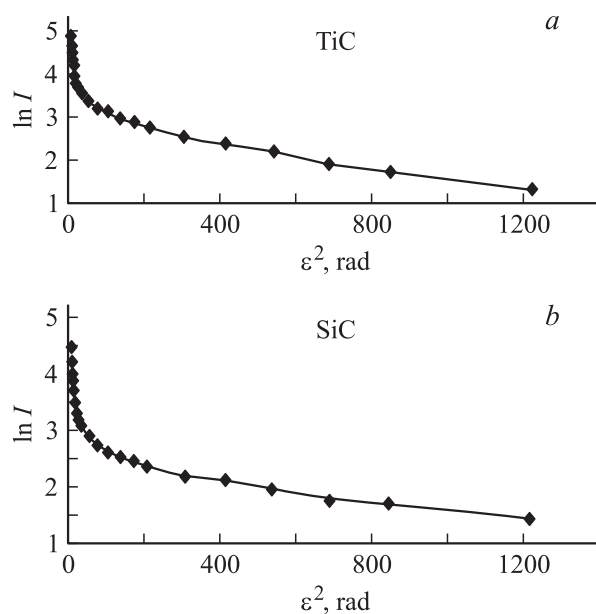
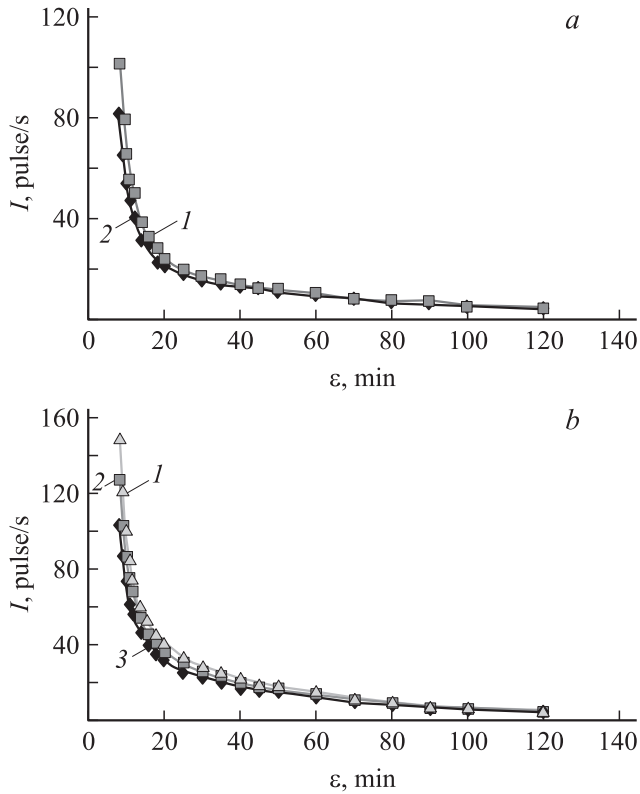


Рис. 1. Зависимость логарифма интенсивности рассеяния от  $\varepsilon^2 10^6$  (*a* — для пленки нанопористого углерода, полученной из карбида титана, *b* — из карбида кремния).

## Количественные характеристики микропористости пленок нанопористого кремния

Нанопористый углерод, полученный из карбида титана					
$R_1 \pm \Delta R, \text{ \AA}$	$N_1, 10^{19}, \text{ cm}^{-3}$	$C_1, \%$	$R_2 \pm \Delta R, \text{ \AA}$	$N_2, 10^{15}, \text{ cm}^{-3}$	$C_2, \%$
$10 \pm 2$	11	64	$40 \pm 5$	56	1.5
Нанопористый углерод, полученный из карбида кремния					
$R_1 \pm \Delta R, \text{ \AA}$	$N_1, 10^{19}, \text{ cm}^{-3}$	$C_1, \%$	$R_2 \pm \Delta R, \text{ \AA}$	$N_2, 10^{15}, \text{ cm}^{-3}$	$C_2, \%$
$10 \pm 2$	2.5	10	$38 \pm 5$	4	0.2



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности рассеяния от угла детектора при разных углах поворота образца  $\varphi$ : 1 —  $\varphi = 30$ , 2 — 20, 3 — 10 (а — для пленки, полученной из карбида кремния, б — для пленки, полученной из карбида титана).

из ослабления интенсивности падающего излучения. Обработка экспериментальных данных осуществлялась по известной методике Гинье:

$$\ln I(\varepsilon) = \ln(Nn^2I_e) - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_0^2 \varepsilon^2,$$

где  $I(\varepsilon)$  — интенсивность малоуглового рассеяния в зависимости от угла рассеяния  $\varepsilon$ ,  $N$  — концентрация рассеивающих центров (пор),  $n = \frac{\Delta\rho V}{\Delta\rho} = \rho - \rho_0$  — разность электронных плотностей поры ( $\rho_0$ ) и окружающей матрицы ( $\rho$ ),  $I_e$  — интенсивность рассеяния электроном,  $\lambda$  — длина волны используемого излучения,  $R_0$  — радиус инерции рассеивающего центра.

Рассеивающая система неоднородностей электронной плотности (пор) состоит из двух размерных фракций (рис. 1).

Для оценки отклонения формы пор от равноосной были выполнены наклонные съемки [2,3]. Схема проведения эксперимента показана на рис. 2.

Поправка на поглощение интенсивности при изменении пути пучка с углом поворота относительно первичного пучка выполнялась по формуле

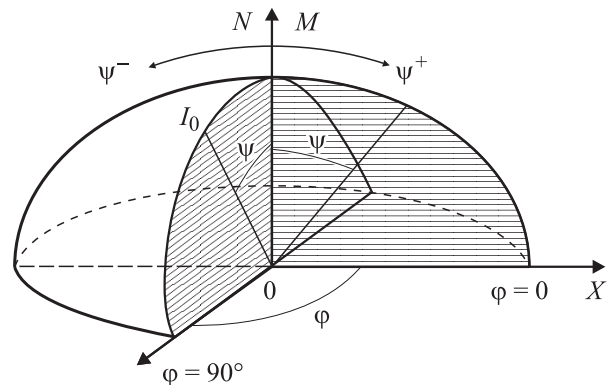
$$I(t) = I(t') \cos \varphi \exp\left(\mu t \left(\frac{1}{\cos \varphi} - 1\right)\right),$$

где  $I(t)$  — интенсивность рассеяния образцом толщиной  $t$  при нормальном ( $\varphi = 0$ ) падении первичного пучка,  $I(t')$  — интенсивность рассеяния, полученная при повороте образца на азимутальный угол  $\varphi$  относительно нормали к плоскости образца.

На рис. 3 представлены кривые распределения интенсивности МУР рентгеновских лучей для различных азимутальных углов поворота относительно нормального падения первичного пучка.

Разброс значений интенсивности составил не более 10%, что позволило сделать вывод о равноосности пор.

В таблице приведены количественные характеристики пористости исследуемых объектов: размеры пор, их концентрация и пористость. Как видно из таблицы,



**Рис. 3.** Схема малоугловых наклонных съемок:  $I_0$  — направление первичного пучка,  $N$  — нормаль к образцу,  $\varphi$  — азимутальный угол в плоскости образца,  $\psi$  — полярный угол наклона образца относительно рентгеновского пучка.

размеры пор обеих фракций практически не зависят от вида и сходного оксида, однако концентрация пор существенно больше (в 5–15 раз) для пленок, формируемых из карбида титана. Как следствие — пористость исследуемых нанопористых слоев  $\sim$  в 5 раз больше. При этом следует заметить, что основной вклад в пористость вносят неоднородности электронной плотности с диаметром 20 Å. Полученные результаты не противоречат данным, опубликованным в работах [4,5].

## Список литературы

- [1] *Kratky O.* // J. Colloid and Interface. Sci. 1966. Vol. 21. N 6. P. 24–34.
- [2] *Черемской П.Г.* Методы исследования пористости твердых тел. М., 1985. 311 с.
- [3] *Репникова Е.А., Петрова В.В.* Пористость материалов и методы ее определения: Уч. пос. Петрозаводск, 2007. 97 с.
- [4] *Бондаренко А.А., Габдуллин П.Г., Гнучев Н.М.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 113–116.
- [5] *Кютт Р.Н., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К.* и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 5. С. 891–893.