



Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 611.315.594

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3535>

Интегральный признак и классификации пористого кремния

А. М. Хорт[✉], А. Г. Яковенко, Ю. В. Сыров

МИРЭА-Российский технологический университет. Физико-технологический институт,
Проспект Вернадского, 78, Москва 119454, Российская Федерация

Аннотация

Пористый кремний является в настоящее время одним из наиболее изучаемых материалов, находящим применение как в классических для кремния областях – электронике и оптоэлектронике, так и в совершенно нетрадиционных, таких как катализ, энергетика, биология, медицина. Столь широкие возможности данного материала раскрываются благодаря тому, что его структура кардинально различается в зависимости от свойств исходного кремния и методов получения пористых фаз. Применение любого материала неизбежно ведёт к необходимости классификации различных его форм. Целью статьи является поиск наиболее значимого параметра, который может быть положен в основу классификации пористого кремния.

Исторически сложилось так, что для классификации пористого кремния стала применяться принятая в IUPAC терминология, основанная на размере пор. Авторитет IUPAC сформировал у многих исследователей отношение к данной терминологии как наиболее успешной и важной, а радиальный размер пор стал зачастую рассматриваться как некоторый главный параметр, интегрирующий в себе важнейшие свойства пористого кремния. Между тем, уникальные свойства и практическое применение пористого кремния основаны на его развитой внутренней поверхности. В научной литературе для определения этой величины часто используется несложный в практической реализации метод азотной порометрии.

Наиболее пригодным интегральным параметром для классификации пористого кремния независимо от его структуры и морфологии является полная удельная внутренняя поверхность (см^{-1}), которая относительно легко может быть установлена экспериментально и имеет принципиальное значение практически для всех применений пористого кремния. Использование данной величины не исключает применение других параметров для более детальной классификации.

Ключевые слова: пористый кремний, классификация, радиальный размер пор, азотная порометрия, полная удельная внутренняя поверхность

Для цитирования: Хорт А. М., Яковенко А. Г., Сыров Ю. В. Интегральный признак и классификации пористого кремния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 440–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3535>

For citation: Khort A. M., Yakovenko A. G., Syrov Yu. V. Integral feature and classification of porous silicon. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 440–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3535>

✉ Хорт Андрей Михайлович, e-mail: poristsil@yandex.ru

© Хорт А. М., Яковенко А. Г., Сыров Ю. В., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Достаточно большое число публикаций, связанных с исследованием пористого кремния (ПК), отражает тот повышенный интерес, который проявляется к этому материалу. Спектр практического использования ПК потенциально достаточно широк: от электроники, оптоэлектроники и литий-ионных батарей до медицины [1, 6]. При этом свойства самого материала в первом приближении определяются такими параметрами пористых слоёв как радиальные и осевые размеры пор, межпоровые расстояния и связанная с ними плотность распределения пор.

В настоящее время в научной литературе для характеристики слоёв ПК того или иного функционального назначения оперируют такими параметрами как пористость, длина волны излучения люминесценции, радиальный размер пор и некоторые другие. Каждый из таких параметров, безусловно, характеризует материал с позиций, определяющих лишь его функциональное предназначение. При этом пористость, часто фигурирует как «интегральный» параметр ПК, являющийся определяющим для свойств данного материала. Однако данный параметр, существенный для большинства пористых материалов, для пористого кремния таковым не является. Он отражает лишь соотношение между объемом вытравленного кремния и полным объемом кремния, подвергнутого травлению, и фактически не связан с основными свойствами материала. Данный параметр вообще скорее применим к макросистемам и несёт определенную функциональную информацию в случае описания плотности, отчасти удельной тепло- и электропроводности, механических свойств и т. д. Для микро-, а тем более для наноразмерных систем, данный параметр практически мало информативен. В то же время такие параметры как радиальные размеры пор, плотность их распределения и направление роста важны сами по себе, однако характеризуют скорее тип слоёв ПК, представляющий собой отдельные колодцеобразные поры, и практически никак не характеризуют слои ПК других типов. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) в качестве «классификационного признака» ПК принял размерный фактор, и поры классифицированы по их размеру (микро- ($d < 2$ нм), мезо- ($d = 20 \div 50$ нм) и макро- ($d > 50$ нм) поры) [7, 8]. На наш взгляд, эта классификация, безусловно, полезна с точки зрения экспресс-классификации ПК и широко используется в научной лите-

ратуре, но фактически затрагивает только его колодцеобразную структуру и лежащий в её основе классификационный параметр – радиальный размер пор. Такое положение никак не затрагивает такие важнейшие параметры слоёв ПК как плотность распределения пор, толщина слоя, направление роста пор и ряд других параметров. Это не позволяет определять общие интегральные свойства слоёв ПК и делать выводы о возможности их функционального применения. Фактически можно констатировать, что на данный момент практически отсутствует какой-либо интегральный признак, характеризующий все, или хотя бы большинство, типов слоёв ПК.

2. Анализ параметров, используемых в работах по пористому кремнию

Структура слоёв ПК достаточно разнообразна [9] и зависит как от условий их получения (продолжительности травления и плотности тока, состава травителя и т. д.), так и от параметров исходного кремния (тип проводимости, вид и концентрация примеси, кристаллографическая ориентация исходной пластины кремния и т. д.). Эти параметры определяют места зарождения пор, влияют на их развитие, а также образование слоёв с различной морфологией в виде, например, отдельных колодцеобразных пор, кораллоподобных нитей, столбиков и других аналогичных образований. Учитывая вышесказанное, нам представляется целесообразным и важным выбрать какой-то интегральный параметр, характеризующий ПК, который бы отражал особенность практически всех образующихся слоёв и мало зависел бы от их индивидуальной структуры и морфологии.

Слои ПК любой модификации характеризуются сильно развитой поверхностью образующихся наноструктурированных слоёв, которые в большинстве случаев обуславливают практическую значимость ПК в подавляющем большинстве областей функционального применения ПК (адсорбция, медицина, энергетика и т. д.). При этом следует учитывать, что образующаяся в ходе электрохимического травления кремния поверхность, содержит различные атомные группировки типа Si-H_n, Si-OH, Si-O-Si и т. д. [10], которые способны участвовать в различных физико-химических процессах, определяющих функциональные свойства материала.

Таким образом, исходя из вышесказанного, мы считаем, что интегральным параметром является полная удельная внутренняя поверхность

ПК, способная характеризовать различный полученный материал без детализации его структурной индивидуальности. Способы характеристики пористых объектов подробно рассмотрены в [11]. Полная удельная внутренняя поверхность довольно часто используется при описании различных пористых материалов. Однако в работах, связанных с пористым кремнием, данный параметр практически не используется. Возможно, это связано с некоторой большей трудоемкостью при его определении, и авторы работ считают, что данный параметр может быть полностью заменен пористостью. В то же время, как уже было сказано выше, очень многие свойства пористого кремния зависят от поведения поверхности пор, и как нам кажется, предлагаемый нами параметр – удельная внутренняя поверхность, более полно отражает свойства пористого кремния. Данный параметр, безусловно, зависит от радиального и осевого размера пор и плотности их распределения, так как включает в себя ту часть общей внутренней поверхности ПК, которая приходится на эти образования. Это позволяет, в отличие от классификационного признака IUPAC, характеризовать ПК не частным параметром (радиальным размером пор), а параметром, отражающим важнейшее для применения данного материала свойство, имеющее определенное числовое значение даже в том случае, когда в слое ПК одновременно встречаются поры всех диапазонов размеров, входящих в классификацию IUPAC.

Целесообразность введения параметра полная удельная внутренняя поверхность для характеристики ПК обусловлена и тем, что в наноразмерных образованиях значительная часть атомов находится на поверхности частиц и участвует в реализации поверхностных явлений. В табл. 1 приведены данные изменения доли поверхностных атомов в зависимости от числа атомов в объеме [12].

Таблица 1. Зависимость доли поверхностных атомов от числа атомов в объеме частиц [12]

Число атомов в объеме, см ⁻³	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴	10 ³	10 ²
Доля поверхностных атомов, %	4	9	19	40	86

С уменьшением числа атомов в объеме (т. е. уменьшением размера частицы) с 10⁶ до 10² доля поверхностных атомов возрастает до 86 %. Число атомов в объеме 10⁴ соответствует примерно нижнему размеру наночастицы (2 нм). Имен-

но это состояние определяет дополнительный избыток поверхностной энергии, так называемый размерный эффект, характерный для нанобразований.

Предложенный классификационный параметр представляет собой отношение полной внутренней поверхности ПК к объему материала, подвергнутого травлению, и имеет размерность обратной длины (см⁻¹). Определение общей площади, образованной травлением поверхности, может быть осуществлено стандартным методом азотной порометрии, а объем с учетом плотности вычисляется через вес кремния после травления, который может быть определен обычным гравиметрическим методом - взвешиванием.

Следует отметить, что целесообразность использования предложенного параметра обусловлена не только возможностью характеризовать ПК в различных областях применения, например, в области энергетики, сенсорики, оптоэлектроники, медицины, фармации и биологии, но также классифицировать и характеризовать получаемые на основе ПК наночастицы. В практической значимости использования предложенного классификационного параметра можно убедиться на основе анализа научной литературы, где наряду с классификацией по IUPAC прямо либо косвенно применяются параметры, связанные с полной удельной внутренней поверхностью ПК [13–30].

Данный параметр целесообразно использовать для классификации ПК по его численным значениям, определяющих области наибольшей эффективности применения данного материала. Такая классификация может включать в себя, например, область проявления квантово-размерного эффекта (оптоэлектроника), область, определенная величиной удельной поверхности, зависящей от линейных размеров пор или плотности их распределения (сенсорика, медицина) и т. д.

3. Выводы

Введение нового классификационного признака – полной удельной внутренней поверхности слоев ПК – в качестве интегрального признака позволит более полно определять особенности и свойства различных слоев ПК. Некоторая большая сложность в его определении по сравнению с описанными выше традиционными параметрами компенсируется более полной информативностью и делает более предпочтительным по сравнению с другими признаками.

Использование данной величины не исключает применение других параметров для более детальной классификации.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Canham L. (ed.). *Handbook of porous silicon*. Springer International Publishing Switzerland, 2014. 1024 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-05744-6>
2. Ищенко А. А., Фетисов Г. В., Асланов П. А. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы использования и контроля*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 648 с. Режим доступа: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=457660>
3. Jia H., Li X., Song J. et al. Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes. *Nature Communications*. 2020;11(1): 1474. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15217-9>
4. Collins J., de Souza J. P., Hopstaken M., Ott J. A., Bedell S. W., Sadana D. K. Diffusion-controlled porous crystalline silicon lithium metal batteries. *iScience*. 2020;23(10): 101586. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101586>
5. Paczesny J., Richter L., Hołyst R. Recent progress in the detection of bacteria using bacteriophages. A Review. *Viruses*. 2020;12(8): 845. <https://doi.org/10.3390/v12080845>
6. Gongalsky M. B., Sviridov A. P., Bezsudnova Y. I., Osminkina L. A. Biodegradation model of porous silicon nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020;190: 110946. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110946>
7. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. *Pure and Applied Chemistry*. 1979;51(1): 1–41. <https://doi.org/10.1351/pac197951010001>
8. *Compendium of chemical terminology gold book*. International union of pure and applied chemistry. Version 2.3.3 2014-02-24. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Режим доступа: <https://gold-book.iupac.org/files/pdf/goldbook.pdf>
9. Юзова В. А., Левицкий А. А., Харлашин П. А. Развитие технологии получения и исследования пористого кремния. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: техника и технология*. 2011;1(4): 92–1124. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15610067>
10. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Середин П. В., Спивак Ю. М., Мошников В. А. Исследование электронного строения и химического состава пористого кремния, полученного на подложках n- и p-типа, методами XANES и ИК-спектроскопии. *Физика и техника полупроводников*. 2011;45(9): 1226–1235. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20318955>
11. Фандеев В. П., Самохина К. С. Методы исследования пористых структур. *Интернет-журнал «Науковедение»*. 2015;7(4). Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/PDF/34TVN415.pdf>
12. Зимон А. Д. *Карлики. Наночастицы в популярном изложении*. М.: Научный мир, 2012. 160 с.
13. Жарова Ю. А., Федулова Г. В., Астрова Е. В., Балдычева А. В., Толмачев В. А., Перова Т. С. Технология получения гетеропереходов в решетке двумерного фотонного кристалла на основе макropористого кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2011;45(8): 1136–1143. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20318915>
14. Кашкаров В. М., Леньшин А. С., Середин П. В., Агапов Б. Л., Ципенюк В. Н. Химическая модификация поверхности пористого и профилированного кремния в растворе акриловой кислоты. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2012;9(9): 80–86. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17868348>
15. Amdouni S., Rahmani M., Zaïbi M.-A., Oueslati M. Enhancement of porous silicon photoluminescence by electroless deposition of nickel. *Journal of Luminescence*. 2015;157: 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.041>
16. Santos H. A., Bimbo L. M., Lehto V. P., Airaksinen A. J., Salonen J., Hirvonen J. Multifunctional porous silicon for therapeutic drug delivery and imaging. *Current Drug Discovery Technologies*. 2011;8(3): 228–249. <https://doi.org/10.2174/157016311796799053>
17. Leshin A. S., Seredin P. V., Agapov B. L., Minakov D. A., Kashkarov V. M. Preparation and degradation of the optical properties of nano-, meso-, and macroporous silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015;30(2): 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.040>
18. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю., Смирнов М. С., Домашевская Э. П. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния. *Журнал технической физики*. 2012;82(2): 150–152. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20325488>
19. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Колтыгина К. Г., Паринаева Е. В., Коюда Д. А., Schleusener A, Sivakov V., Домашевская Э. П. Электронное строение массивов нитевидного кремния,

сформированного методом MAWCE. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 130–141. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25946634>

20. Травкин П. Г., Воронцова Н. В., Высоцкий С. А., Леньшин А. С., Спивак Ю. М., Мошников В. А. И. Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления. *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 2011;4: 3-8. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16313017>

21. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю., Смирнов М. С., Домашевская Э. П. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния. *Письма в Журнал технической физики*. 2011;37(17): 1–8. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20327638>

22. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Середин П. В., Минаков Д. А., Агапов Б. Л., Кузнецова М. А., Мошников В. А., Домашевская Э. П. Исследования морфологических особенностей роста и оптических характеристик многослойных образцов пористого кремния, выращенных на подложках n-типа с эпитаксиально нанесенным p+-слоем. *Физика и техника полупроводников*. 2012;46(8): 1101–1107. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7778>

23. Хенкин М. В., Емельянов А. В., Казанский А. Г., Форш П. А., Кашкаров П. К., Теруков Е. И., Орехов Д. Л., Роса i Sabarrocas P. Влияние условий получения пленок полиморфного кремния на их структурные, электрические и оптические свойства. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(9): 1283–1286. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319568>

24. Леньшин А. С., Мараева. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота. *Известия государственного электротехнического университета «ЛЭТИ»*. Сер. Физика твердого тела и электроника. 2011;6: 9-16. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16403450> <https://izv.etu.ru/assets/files/izv-etu-6-2011.pdf>

25. Карнаухов А. П. *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов*. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с. <https://www.booksite.ru/localtxt/kar/nau/hov/text.pdf>

26. Левицкий В. С., Леньшин А. С., Максимов А. И., Мараева Е. В., Мошников В. А. Особенности формирования пористых структур на основе диоксида кремния и оксидов металлов золь-гель методами. *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*. 2012;4: 48–54. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2012-4-48-53>

27. Arroyo-Hernández M., Martín-Palma R. J., Torres-Costa V., Martínez Duar J. M. Porous silicon optical filters for biosensing applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006;352(23-25): 2457-2460. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.075>

28. Тутов Е. А., Павленко М. Н., Тутов Е. Е., Протасова И. В., Бормонтов Е. Н. Равновесные и неравновесные процессы на пористом кремнии. *Письма в журнал технической физики*. 2006;32(13): 6-11. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20338593>

29. Sviridov A. P., Andreev V. G., Ivanova E. M., Osminkina L. A., Tamarov K. P., Timoshenko V. Y. Porous silicon nanoparticles as sensitizers for ultrasonic hyperthermia. *Applied Physics Letters*, 2013;103(19), 193110. <https://doi.org/10.1063/1.4829148>

30. Котковский Г. Е., Кузицин Ю. А., Мартынов И. Л., Набиев И. Р., Чистяков А. А. Фотофизические свойства пористого кремния и его применение в технике и биомедицине. *Ядерная физика и инжиниринг*. 2013;4(2): 174–192. DOI: <https://doi.org/10.1134/s2079562913020073>

Информация об авторах

Хорт Андрей Михайлович, к. х. н., доцент, кафедры физики и химии материалов имени Б. А. Догадкина, МИРЭА – Российский технологический университет, Физико-технологический институт, Москва, Российская Федерация; e-mail: poristsil@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8931-1793>.

Яковенко Анатолий Георгиевич, д. т. н., профессор, профессор кафедры физики и химии материалов имени Б. А. Догадкина, МИРЭА – Российский технологический университет, Физико-технологический институт, Москва, Российская Федерация; e-mail: anavenko@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9152-6566>.

Сыров Юрий Вячеславович, к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры физики и химии материалов имени Б. А. Догадкина, МИРЭА – Российский технологический университет, Физико-технологический институт, Москва, Российская Федерация; e-mail: yvsyrov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2226-5790>.

Поступила в редакцию 09.06.2021; одобрена после рецензирования 08.07.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.