

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ МАТРИЦ SiO₂ — НОСИТЕЛЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Мурашкевич А.Н., Камлюк Т.В., Вашина В.Г., Сергеева О.Н., Жарский И.М.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, 220050
ул.Свердлова, 13А

В настоящее время объектом интенсивных исследований микроэлектроники являются системы гость-хозяин, в которых гость, попадая в матрицу-хозяин, влияет на общую величину пористости, размер пор, плотность, удельную поверхность и ее гидрофобность, оптические и другие свойства матрицы. Для получения подобных матриц широко используют золь-гель технологию, обладающую гибкостью и простотой исполнения.

Направление нашего исследования связано с созданием прозрачных матриц SiO₂ пленочного типа — перспективных носителей лазерных и фотохромных красителей, используемых для получения широкого спектра изделий оптики и микроэлектроники, являющихся активными сенсорными элементами для мониторинга газовых сред.

Состояния поверхности такого рода матриц определяют особенности протекания физико-химических превращений в поверхностном слое [1]. Знание механизмов данных процессов полезно при целенаправленном модифицировании свойств поверхности: получении органотфильных кремнеземов, несущих изолированные функциональные группы, иммобилизации биологически и химически активных соединений, управлении процессами сборки сложных многофункциональных структур. В случае оптических сорбционных сенсоров важнейшими параметрами, от которых зависят эксплуатационные характеристики (чувствительность, реверсивность, постоянная времени) являются величина и характер пористости, удельная поверхность, поскольку с ними связана доступность активного компонента в матрице для молекул определяемого газа. От структурных параметров также зависит значение емкости активного компонента в матрице, определяющее изменение оптических характеристик в широком ряду концентраций индицируемого газа. Например, известны методы синтеза силикагеля из метилтриметоксисилана по золь-гель процессу, допированного оптически функциональными молекулами [2]. Полученный гель обладает хорошо развитой трехмерной структурой, однако в силикагельной решетке существуют пространственные затруднения в силу ее плотности, в результате чего невозможно достичь высокой концентрации органических молекул. Ограничение количественного внедрения индикаторов также связано с их небольшой растворимостью в пленкообразующих растворах.

Ранее нами установлена прямо пропорциональная зависимость оптических свойств большого ряда пленочных матриц SiO₂ от величины их удельной поверхности [3]. Матрицы SiO₂ получали золь-гель методом при использовании в качестве алкоксидного предшественника тетраэтоксисилана. Гидролиз последнего протекал в присутствии катализатора HCl. В данном случае удельная поверхность матрицы S_{уд.}, измеренная по адсорбции индикатора метиленового голубого [4], составила 1,2 м²/г. При модифицировании матрицы полиэтиленгликолем (ПЭГ), S_{уд.} увеличилась до 24,0 м²/г. Легирование матриц SiO₂ индикатором достигалось введением последнего в пленкообразующий раствор в количестве до 0,4 мас. %.

При попытке оценить пористость матриц электрохимическим методом с формированием ПДЭ (полупроводник–диэлектрик–электролит) структуры [5] нами

были получены следующие результаты. Для матриц SiO₂ без ПЭГ (рис.1) характер вольтамперных характеристик (ВАХ) ПДЭ структур позволяет отнести размер пор в матрице к интервалу 100—1000 нм в отсутствие и 10—1000 нм в присутствии индикатора соответственно. Это подтверждается наличием слабого вентильного эффекта, причем в присутствии индикатора асимметрия ВАХ выражена в большей степени, что объясняется наличием в матрице более мелких пор (10—100 нм). Зависимость плотности тока при прямых смещениях от концентрации электролита предполагает наличие в пленках пор размером более 100 нм. Невысокие значения плотности токов свидетельствуют об относительно малой пористости пленок, которая минимальна в случае матриц с индикатором. Таким образом, введение индикатора в

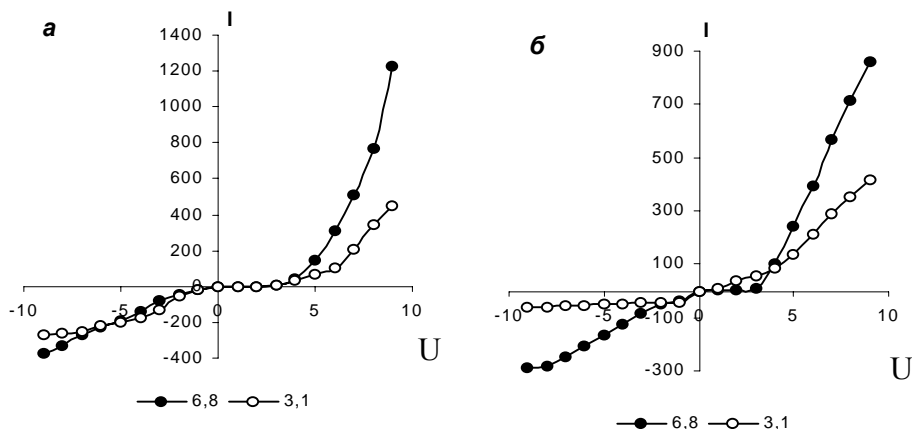


Рис.1. Изменение плотности тока I (мкА/см²) от приложенного напряжения U (вольт) для пленок SiO₂: *а* – в отсутствие, *б* – в присутствии индикатора соответственно. Концентрация электролита KCl 3,1 и 6,8 г/100г H₂O.

пленкообразующий раствор заметно влияет на структуру формируемых пленок в сторону уменьшения их пористости.

Изучение микрорельефа пленок осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «Фентоскан—001», работающем в контактном режиме и оснащенный пьезосканером с максимальным полем сканирования 6,0 мкм. В качестве зонда использовали стандартный кремниевый кантилевер с жесткостью 0,8 Н/м.

Установлено, что пленки SiO₂ толщиной более 50 нм, нанесенные на стеклянную подложку и термообработанные при 60°С, заметно различаются микрорельефом в отсутствие индикатора и при содержании его до 12 мас.%. Поверхность пленки в первом случае представлена параллельно расположенными слоями кластеров, которые, накладываясь друг на друга, образуют весьма плотную пленку со среднеарифметической шероховатостью $S_a = 6,5$ нм (рис.2). Поле сканирования 1,6 мкм. Кластеры имеют уплощенную форму размером: длина ~ 490 нм, ширина ~ 150 нм. Углубления между кластерами имеют размеры ~ 100÷400×20÷80 нм.

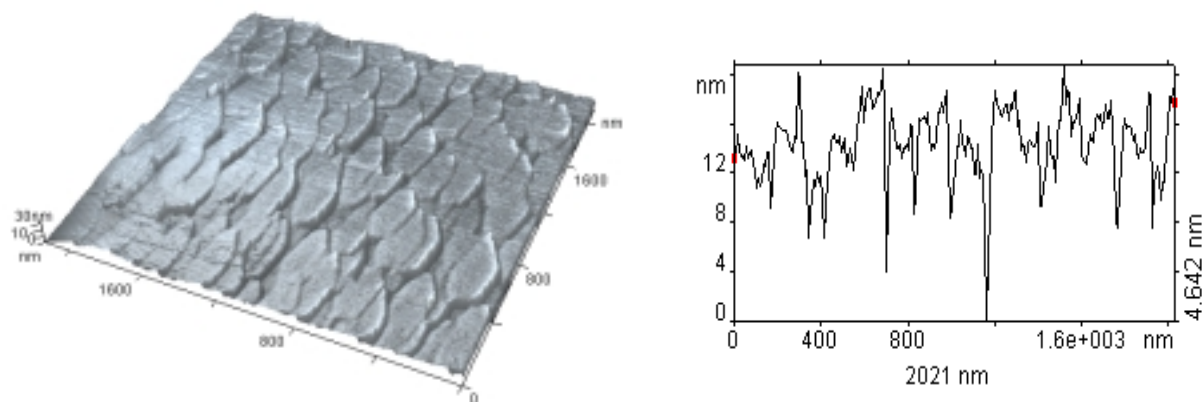


Рис.2. Топография поверхности пленки SiO_2 в отсутствии индикатора.

Пленки, содержащие индикатор, имеют более сглаженный микрорельеф. Их поверхность представлена скоплением аморфных частиц размерами $\sim 30\div 60$ нм, диаметр промежутков между частицами составляет $\sim 30\div 130$ нм при величине $S_a=2,2$ нм (рис.3) при равной площади поля сканирования сравниваемых образцов. Таким образом, АСМ измерения микрорельефа свидетельствуют также об уплотнении пленки при введении индикатора.

При модифицировании матрицы SiO_2 полиэтиленгликолем характер ВАХ ПДЭ структур (рис.4) позволяет отнести размер пор в матрицах к интервалу 100—1000 нм в отсутствии (наличие слабого вентильного эффекта и зависимость плотности тока при прямых смещениях от концентрации электролита) и 100—2000 нм в присутствии индикатора (симметричная ВАХ, зависимость плотности тока от концентрации

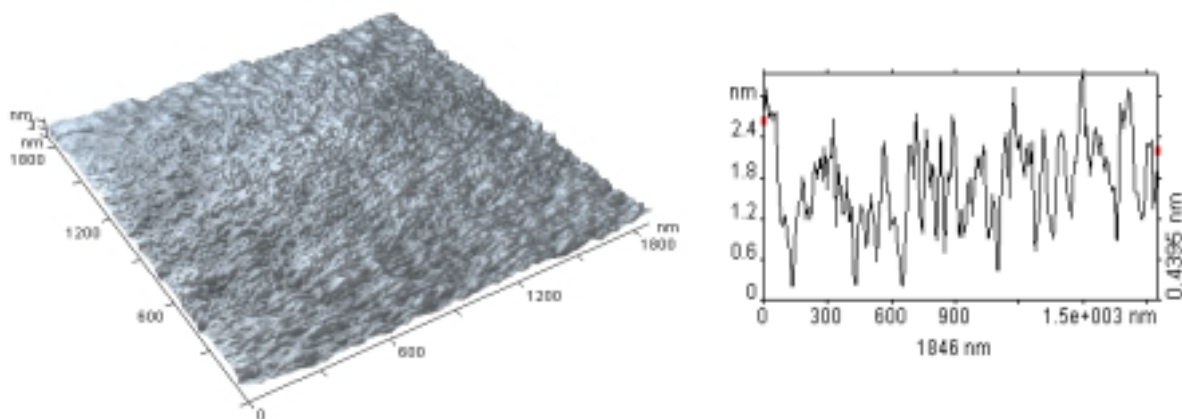


Рис.3. Топография поверхности пленки SiO_2 с индикатором.

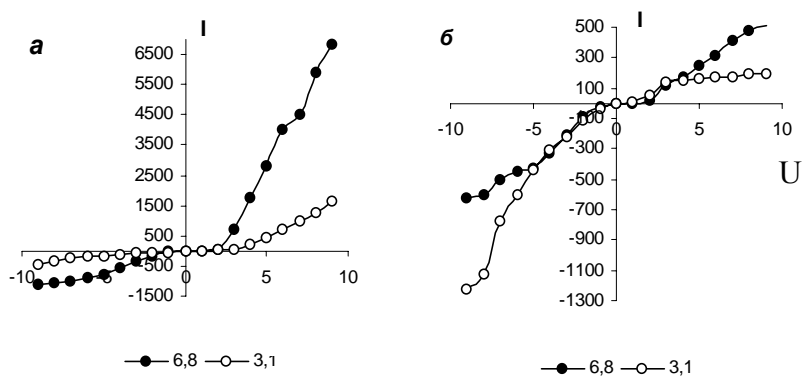


Рис.4. Изменение плотности тока I ($\text{мкА}/\text{см}^2$) от приложенного напряжения U (вольт) для пленок с ПЭГ: a – в отсутствии, b – в присутствии индикатора соответственно. Концентрация электролита KCl 3,1 и 6,8 г/100г H_2O .

электролита) соответственно.

Высокие значения плотности тока пленки, не содержащей индикатора, свидетельствуют о заметной общей пористости, что подтверждается увеличением удельной поверхности ($S_{\text{уд}} = 24,0 \text{ м}^2/\text{г}$). Введение индикатора согласно данным электрохимических измерений приводит к уменьшению общей пористости пленки (рис. 4б), хотя вероятно наличие пор диаметром более 1000 нм. Морфология поверхности пленок, изученная АСМ методом, представлена на рис. 5, 6. На поверхности пленки в отсутствии индикатора (рис.5) даже при малом поле сканирования (0,6 мкм) наблюдается большое количество углублений размерами $\approx 100\div 400 \text{ нм}$, $S_a=1,2 \text{ нм}$. Это возможно связано с более высокой удельной поверхностью данной пленки. При введении индикатора на изображении АСМ при поле сканирования 5,5 мкм можно наблюдать выпуклости диаметром $\sim 500\div 1000 \text{ нм}$, размеры

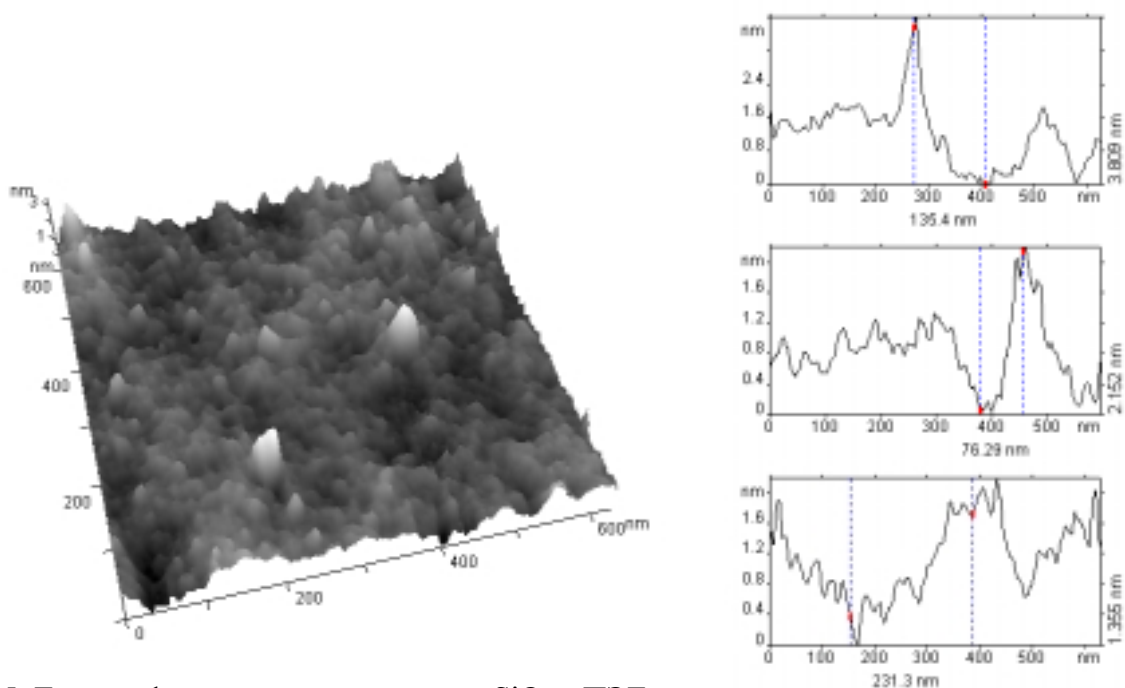


Рис.5. Топография поверхности пленки SiO_2 с ПЭГ в отсутствии индикатора.

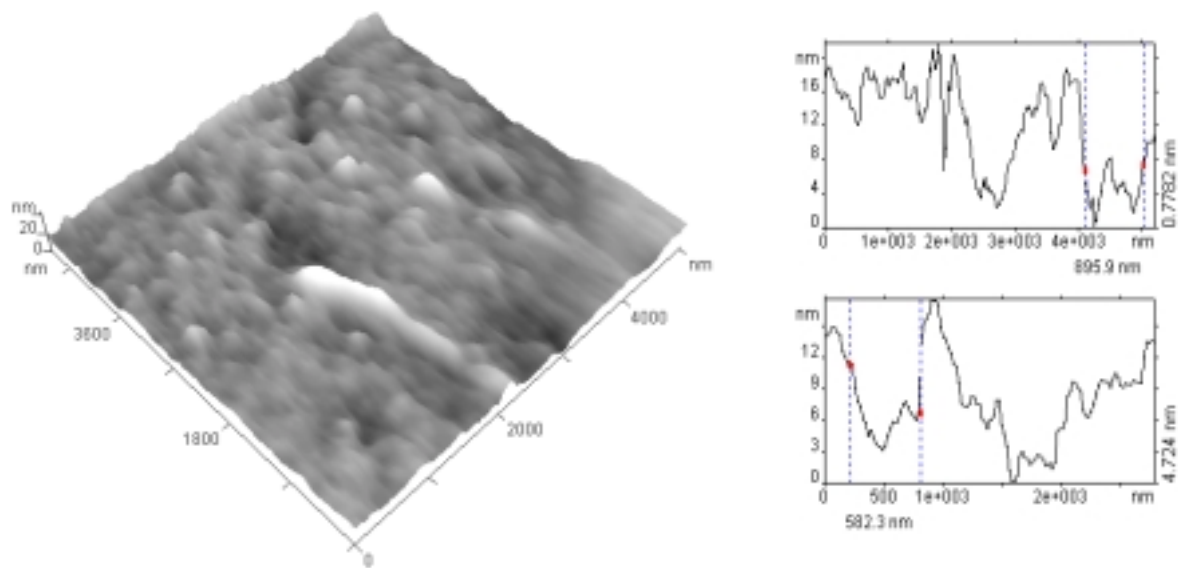


Рис.6. Топография поверхности пленки SiO₂ с ПЭГ с индикатором.

промежутков между ними $\approx 400 \div 1500$ нм, $S_a=6,0$ нм (рис.6). Однако сравнение сечений микрорельефа пленок, представленных на рис. 5 и 6, свидетельствует о том, что введение индикатора, как и ранее, изменяет структуру пленок в сторону ее уплотнения.

При термообработке пленки, не содержащей индикатора и модифицированной ПЭГ, последний удаляется, увеличивая удельную поверхность, измеренную по адсорбции метиленового голубого, до $80,3$ м²/г. При поле сканирования $5,5$ мкм (рис.7) на АСМ-изображении видна хорошо развитая поверхность с размерами углублений $\sim 100 \div 1300$ нм при среднеарифметической шероховатости пленки $9,0$ нм. Такие

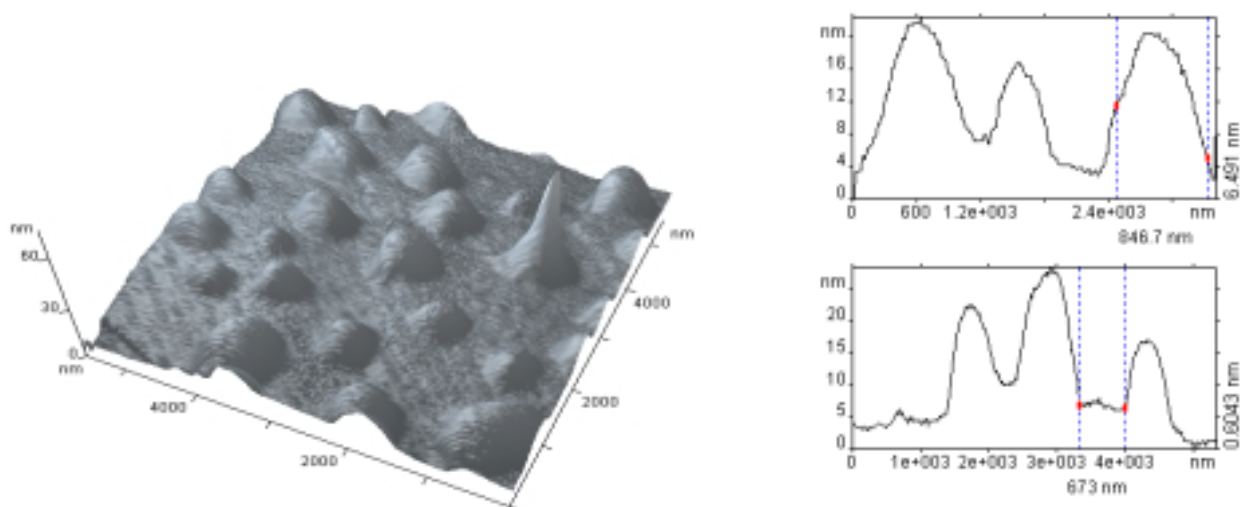


Рис.7. Топография поверхности пленки SiO₂ с ПЭГ после термообработки в отсутствии индикатора.

прозрачные пористые пленочные покрытия могут быть использованы для просветления оптики или введения ряда функциональных добавок, работа которых при внешних воздействиях в меньшей степени будет ограничена влиянием матрицы.

Благодаря высокой удельной поверхности пленки с индикатором, модифицированные полиэтиленгликолем, способны адсорбировать большие количества определяемого газа. В сравнении с пленками без ПЭГ, оптический отклик (изменение оптического поглощения) в ряду концентраций 50—500 ppm газообразного аммиака пористых пленок с ПЭГ выше в 3 раза. По этим же причинам в связи с необходимостью заполнения пор определяемым газом, время достижения оптического отклика, равного 90% от полезного, увеличивается до трех минут, а время регенерации до 10—15 минут.

Таким образом, метод АСМ является чувствительным инструментом диагностики поверхности и в комплексе с результатами объемных структурно-сорбционных измерений позволяет прогнозировать эксплуатационные характеристики пленок SiO₂, допированных функциональными элементами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.А.Чуйко. Теоретическая и экспериментальная химия. — №5. — 1987 —с. 597 — 619.
- [2] Tani et.al. J.Appl. Phys. — v.58. — 1985 — p. 3559.
- [3] А.Н.Мурашкевич, Т.В.Камлюк, В.Г.Вашина, А.Г.Ялг, И.М.Жарский. ЖПС — т.69, №4. — 2002 — с. 529 — 534.
- [4] A.N.Murashkevich, V.G.Vashina, I.M.Zharskii. J.Sol-Gel Sci. and Techn. — v.20. — 2001 — p. 7— 12.
- [5] В.А.Фогель. Оптический журнал. — №3. — 1993 — с. 31 — 34.