

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Сибирское отделение

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ им. А.В. Ржанова

На правах рукописи

Дульцев Федор Николаевич

Тонкие пленки как основа химических и биологических сенсоров

02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация

на соискание ученой степени доктора химических наук

НОВОСИБИРСК-2007

Оглавление

Введение	1
Глава 1. Литературный обзор.	11
1.1. Адсорбционные процессы как основа функционирования газовых сенсоров	11
1.2. Адсорбция и капиллярные явления в пористых тонких пленках.....	15
1.2.1. Классическая теория адсорбции	15
1.2.2. Адсорбция и пористость.....	18
1.2.3. Термодинамика адсорбции.....	20
1.3. Получение пористых тонких пленок.....	22
1.3.1. Получение тонких пленок диоксида кремния.....	22
1.3.2. Химическое модифицирование поверхности диоксида кремния.....	25
1.4. Измерение силы отрыва адсорбированной частицы от поверхности.....	26
1.5. Квантовохимический подход к описанию адсорбционных и химических взаимодействий в тонких пленках.....	29
Заключительные замечания к главе 1. Формулировка цели диссертационной работы.....	33
Глава 2. Исследование пористой структуры тонких пленок и закономерностей ее формирования.....	35
2.1. Метод исследования пористой структуры тонких пленок	35
2.1.1. Адсорбционная порометрия для тонких пленок.....	36
2.1.2. Экспериментальное исследование адсорбции в тонких пленках.....	43
2.1.3. Эллипсометрическая адсорбционная порометрия (новый метод).....	46
2.1.4. Расчет распределения микропор по размерам с использованием эллипсометрии.....	53
2.1.5. Экспериментальная проверка расчетного метода.....	57
2.2. Закономерности формирования пористой структуры тонких пленок.....	66
2.2.1. Закономерности формирования пористой структуры из газовой фазы.....	66
2.2.2. Низкотемпературное окисление силана в присутствии аммиака.....	79
2.2.3. Механизм окисления силана кислородом.....	84
2.2.4. Получение изолирующих слоев SiO ₂ с малой диэлектрической проницаемостью методом осаждения из газовой фазы с использованием высокочастотного разряда.....	88
2.2.5. Роль лапласовского давления в формировании структуры тонких слоев на основе диоксида кремния.....	102
2.2.6. Фрактальность как структурная характеристика тонких пленок.....	108
Заключительные замечания к главе 2.....	119

Глава 3. Тонкие пленки с функциональными группами как основа для твердотельных сенсоров.....	121
3.1. Получение пористых пленок золь-гель методом.....	122
3.1.1. Получение пористых слоев с функциональными группами и исследование их пористой структуры.....	122
3.1.2. Пористая структура слоев.....	124
3.1.3. Адсорбционная способность слоев.....	129
3.1.4. ИК спектроскопическое исследование образования пористых слоев.....	132
3.2. ИК-спектроскопическое исследование адсорбционного комплекса SO ₂ с третичными аминогруппами в полисилоксановых слоях.....	135
3.3. Экспериментальное изучение селективной адсорбции SO ₂ на модифицированных слоях.....	139
3.4. Диффузионная модель взаимодействия рецептор-агент для тонкой пленки.....	146
3.5. Диффузия и химические превращения в тонких пленках упорядоченной структуры.....	150
3.5.1. Образование нанокластеров при взаимодействии сероводорода с пленками бегенатов кадмия, цинка, меди, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт.....	150
3.5.2. Определение формы и размера кластеров по УФ спектрам поглощения пленок.....	161
3.5.3. Диффузионная модель взаимодействия газообразного реагента с пленкой упорядоченной структуры.....	162
3.5.4. Определение формы нанокластеров, полученных при сульфидировании слоев Ленгмюра-Блоджетт.....	163
3.5.5. Проверка правильности определения размера кластера в тонкой пленке. Электронно-микроскопическое исследование.....	167
Заключительные замечания к главе 3	176
Глава 4. Измерение сил отрыва адсорбированной частицы от поверхности тонких пленок (новый метод).....	177
4.1. Применение кварцевых микровесов в качестве сенсорного устройства.....	177
4.2. Измерение сил разрыва связей при помощи кварцевых микровесов.....	178
4.2.1. Описание метода.....	178
4.2.2. Эксперимент. Схема установки и результаты.....	181
4.3. Теория отрыва частиц от поверхности.....	190
4.4. Практическое использование метода.....	199
4.4.1. Определение бактериофагов.....	199
4.4.2. Определение вирусов.....	202

Заключительные замечания к главе 4.....	204
Глава 5. Квантовохимическое моделирование адсорбционных процессов и химических превращений в тонких пленках.....	205
5.1. Образование адсорбционного комплекса.....	205
5.2. Исследование адсорбции. Поиск рецепторов.....	206
5.2.1. Моделирование взаимодействия диоксида серы с замещенными аминами и сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными.....	207
5.2.2. Теоретический подбор чувствительного и селективного рецептора на SO ₂	209
5.2.3. Моделирование адсорбционного комплекса диоксида серы с DAPTIOO.....	211
5.2.4. Экспериментальное исследование структуры адсорбционного комплекса газов с DAPTIOO.....	211
5.2.5. Экспериментальное исследование адсорбционной способности пленок DAPTIOO по отношению к SO ₂	216
5.3. Моделирование взаимодействий с короткоживущими свободными радикалами (с экспериментальной проверкой методом ЭПР).....	220
5.4. Моделирование реконструкции поверхности диоксида кремния, стимулированной адсорбционным взаимодействием.....	228
Заключительные замечания к главе 5	238
Выводы.....	240
Благодарности.....	242
Список литературы.....	243

Введение

Актуальность

Процессы, протекающие при адсорбции газов на поверхности твердых пленок, привлекают внимание исследователей в области химии твердого тела, катализа, физики полупроводников и диэлектриков. В основе таких процессов лежат взаимодействия между газовым компонентом и реакционными группами на поверхности пленки. Изучение механизмов этих процессов является залогом успеха в таких быстро развивающихся областях, как сенсорная техника, промышленный катализ, микроэлектроника.

Детектирование химических и биологических частиц становится центральной проблемой в биологических и медицинских исследованиях. Химические сенсоры играют важную роль в мониторинге окружающей среды. Развитие сенсорной техники является важной технологической проблемой для целей биодиагностики и безопасности. Разработка новых устройств, способных выполнять роль прямых, чувствительных и экспрессных детекторов, ведется в настоящее время в основном на базе эмпирических данных, поэтому детальное исследование механизмов взаимодействий, определяющих процессы адсорбции-десорбции газов в тонких твердых пленках, является актуальным. Новейшие достижения в этих областях связаны с разработкой и получением новых функциональных материалов для разнообразных детекторов. Развиваются методы хемо- и биоселективного распознавания и связывания, а также эффективные методы микро- и наноструктурирования. Тонкие пленки являются перспективным материалом для таких детекторов, благодаря возможности введения в них функциональных групп, что необходимо для развития сенсорной техники (селективная адсорбция), а также каталитических технологий (иммобилизация катализаторов). Применение органических материалов в этих областях расширяет функциональные возможности тонких пленок. К тому же технология органических тонких пленок значительно проще по сравнению с традиционным материалом – кремнием (нет необходимости в высоких температурах и вакууме при нанесении). Однако сложности в применении органических материалов связаны с необходимостью оптимизации их характеристик, например растворимости. Удобным свойством органических пленок является возможность их функционализации. Изменения, возникшие как результат взаимодействия поверхности пленки с детектируемым компонентом окружающей среды (например, газовой), должны быть преобразованы в измеряемый сигнал. При оптимизации электронных свойств органических материалов надо подбирать тип, размер и стереорегулярность вводимых функциональных групп. Для успешного поиска таких материалов необходимо изучить взаимосвязь между химическим составом, морфологией материала и характеристиками процесса переноса заряда. Электронные характеристики органического материала определяются такими параметрами, как природа заместителей, длина цепи, условия

обработки (получения). Большие надежды связаны с методами "молекулярной настройки", которые позволяют получать материалы с требуемыми электронными свойствами и обрабатываемостью.

Поиск взаимосвязей структура – свойство в настоящее время осознается как один из главных принципов химии твердого тела, хотя из-за нелинейности таких взаимосвязей задача установления пространственно-временных соответствий во многом остается эмпирической. Чрезвычайно трудоемкой задачей остается экспериментальный поиск новых материалов с требуемыми свойствами. Подход, основанный на моделировании, только начинает развиваться в материаловедении. Ограничением является то, что имеющиеся данные относятся к довольно узкой области составов и свойств, а именно такие экспериментальные данные должны служить основой для предсказаний. Между тем в целом в этой области уже накоплено достаточно данных для того, чтобы существовала возможность развития информационных технологий, опирающихся как на эмпирический материал, так и на взаимосвязи между характеристиками в виде физико-химических законов. Актуальность данной работы связана с созданием нового подхода к теоретическому (квантовохимическому) описанию межмолекулярных взаимодействий, определяющих важные характеристики тонких пленок. Такой подход вносит существенный вклад в химию твердых тонких пленок. Актуальность данной работы определяется также тем, что химия тонких пленок нацеливается на получение материалов с требуемыми свойствами, способных удовлетворить многие потребности современных технологий. Для эффективного применения тонких пленок в этих разнообразных приложениях необходимо понимание механизмов образования и взаимодействий на молекулярном уровне, начиная с адсорбции – процесса, предшествующего гетерогенным взаимодействиям.

Цели и задачи исследования. Основные цели работы – исследование селективной адсорбции на тонких пленках различной структуры и разного химического состава, изучение влияния пористости и других структурных характеристик тонких пленок на адсорбционные и химические взаимодействия в них, моделирование взаимодействий в тонких пленках с целью поиска функциональных групп для селективной адсорбции газов, создание теоретического подхода к предсказанию адсорбционной и реакционной способности пленок, исследование явления отрыва адсорбированных частиц от поверхности тонких пленок с непосредственным измерением силы отрыва.

Для достижения поставленных целей решались следующие конкретные задачи:

- экспериментальное изучение адсорбции газов на тонких пленках, содержащих различные функциональные группы и характеризующихся различной структурой,

- квантовохимическое моделирование адсорбции и химических взаимодействий в тонких пленках, в сочетании с экспериментальной проверкой, для поиска материалов, позволяющих проводить химическое распознавание молекул,

- разработка квантовохимического подхода к предсказанию адсорбционной и реакционной способности веществ, включающего расчет структуры и энергии адсорбционного комплекса как промежуточной стадии, определяющей направление процесса;

- исследование явления отрыва частицы от поверхности тонкой пленки с целью непосредственного измерения силы связывания, в широком диапазоне энергий связи – от слабых взаимодействий (физическая адсорбция) до сильных (ковалентных) взаимодействий.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования были тонкие твердые пленки различного химического состава (пористый диоксид кремния и полисилоксановые пленки, модифицированные введением функциональных групп; органические пленки с различными функциональными группами). Пленки наносили на кремниевые подложки с различной ориентацией, а также на поверхность кварцевых микровесов (для изучения процессов адсорбции и отрыва). Для изучения адсорбционных взаимодействий был применен специально разработанный для тонких пленок метод эллипсометрической адсорбционной порометрии. Химические превращения и образование адсорбционных комплексов исследовались методами эллипсометрии, ИК- и УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, Оже-спектроскопии, ЭПР. В квантовохимических расчетах применялись полуэмпирические методы MNDO/PM3 и метод молекулярной механики. Для исследования процессов отрыва частиц от поверхности тонкой пленки с различными поверхностными функциональными группами применяли оригинальный метод, основанный на регистрации акустического сигнала в момент отрыва частицы.

Научная новизна работы, ее практическая значимость.

Работа содержит новые экспериментальные и методические результаты, наиболее важными из которых являются:

1. Установлено, что пористость, наряду с химическим составом, определяет адсорбционную и реакционную способность тонких пленок.
2. Впервые введено понятие гипотетического адсорбционного комплекса для моделирования возможности адсорбции и реакции в тонких пленках; на этой основе создан метод поиска рецепторов с различными функциональными группами, с целью использования их как чувствительного слоя для твердотельных датчиков на различные газы.

4. Исследован эндотермический эффект адсорбционного взаимодействия H_2O , O_2 , NH_3 , HF с SiO_2 , связанный с перестройкой приповерхностного слоя, которая стимулируется адсорбированным газом.
5. При помощи специально разработанного метода эллипсометрической адсорбционной порометрии исследована мезо- и микропористая структура тонких пленок.
6. Описаны структурные характеристики пористых тонких пленок с помощью понятия фрактальности. Показана роль лапласовских сил в формировании пористой структуры тонких пленок.
7. При помощи созданного метода непосредственного измерения сил молекулярных взаимодействий с применением кварцевых микровесов измерены силы отрыва частиц от поверхности тонкой пленки в широком диапазоне энергий взаимодействия.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

- 1) Разработан новый подход к исследованию процессов селективной адсорбции газов с целью создания гибридных функциональных материалов для рецепции газов. С помощью проведенного моделирования был подобран селективный рецептор для SO_2 , который практически не адсорбирует такие газы, как H_2S , H_2O , NO . Теоретические выводы были подтверждены экспериментальными результатами, в виде твердотельного сенсора на диоксид серы.
- 2) Для регистрации адсорбированных молекул и частиц (аэрозоли, биологические объекты, например вирусы) был разработан новый метод на основе кварцевых резонаторов. Этот метод запатентован и в настоящее время успешно применяется для определения вирусов (REVS – Rupture Event Virus Scanning).
- 3) Разработан новый неразрушающий метод измерения пористости и распределения мезо- и микропор по размерам в тонких пленках.

В результате проведенного исследования развит теоретический подход к поиску рецепторных групп для создания твердотельных химических сенсоров, основанных на процессах селективной адсорбции на тонких пленках.

Результаты, полученные автором, значительно развивают существующие представления о механизмах адсорбционных и химических взаимодействий в тонких пленках. Разработанный подход позволяет описывать начальные стадии образования твердой фазы в газовой фазе. На этой основе найдены способы получения пленок с требуемыми характеристиками.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность процессов, протекающих в тонкой пленке с поверхностными функциональными группами, описана при помощи модели, учитывающей диффузию реагента через пленку и его взаимодействие с рецепторными центрами. Реакционная способность тонких твердых пленок определяется их пористостью в не меньшей степени, чем химическим составом.
2. Квантовохимическое моделирование адсорбционного взаимодействия газофазных реагентов с функциональными группами на поверхности пленки явилось основой метода предсказания структуры адсорбционного комплекса и продуктов реакции, для теоретического подбора рецептора на разнообразные реагенты. Создан твердотельный сенсор на SO_2 .
3. Экспериментально обнаружена и теоретически обоснована структурная перестройка в SiO_2 , стимулируемая адсорбцией.
4. Создан и применен для исследования пористости и распределения мезо- и микропор по размерам в тонких пленках новый мощный неразрушающий метод - эллипсометрическая адсорбционная порометрия.
5. Установлены закономерности формирования пористой структуры тонких пленок при диффузионно-контролируемом осаждении из газовой фазы. Предложена модель влияния гетерогенных стадий на свойства пористых слоев и показана роль лапласовских сил при их образовании.
6. Прямое экспериментальное измерение силы межмолекулярных взаимодействий в широком диапазоне энергий (слабые неспецифические, водородные, ковалентные взаимодействия) возможно по величине акустического сигнала, возникающего при отрыве частиц от поверхности кварцевых микровесов с увеличивающейся амплитудой механических колебаний. Метод применен для непосредственного детектирования одиночных вирусов и фагов.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались на Всесоюзных, Всероссийских и международных научных конференциях 1982-2006 г., в частности: на Всесоюзной конференции "Физические проблемы МДП интегральной электроники" (Дрогобыч, 1987г.), 7th International Symposium on Passivity (TU Clausthal, Germany, 1994); 14th European Chemistry at Interfaces Conference (Antwerp, Belgium, 1996); 2nd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry ICSE2 (Charleston, South Carolina, USA, 1997); Symposium on Low-Dielectric Constant Materials and Applications in Microelectronics (USA, 1999); 1st IEEE International Conference on Sensors (Orlando, Florida, USA, 2002); QCM 2002 - Chemical,

Biological & Pharmaceutical applications of acoustic sensor technologies (Brighton, UK, 2002); 3rd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (Vienna, 2003); 4-й Международный симпозиум по супрамолекулярной химии (Design and Synthesis of Supramolecular Architectures) (Казань, 2006); 5th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (Новосибирск, 2006).

Личный вклад автора в работу заключается в постановке задач, создании экспериментальных установок, выполнении экспериментов, проведении квантовохимических расчетов, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов. Подходы и идеи, предложенные лично автором, легли в дальнейшем в основу патентов, полученных при участии д.х.н. Бакланова М.Р., проф. Кленермана Д.. На начальных этапах работы при исследовании закономерностей формирования пористой структуры тонких пленок на стадии обсуждения экспериментальных результатов принимали участие д.х.н. Бакланов М.Р., д.х.н., профессор Репинский С.М., к.х.н. Васильева Л.Л., к.х.н. Свешникова Л.Л. Изучение явлений отрыва частиц от поверхности, включая разработку и создание экспериментальной установки, а также обработку результатов, проводилось лично автором при участии проф. Д. Кленермана (университет г. Кембриджа, Великобритания). Моделирование химических взаимодействий в тонких пленках проводилось лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержит 267 страниц, 113 рисунков, 12 таблиц. Список литературы состоит из 43 наименований авторских публикаций и списка цитируемой литературы, включающего 280 наименования.

Публикации. По результатам настоящих исследований опубликовано 39 работ в рецензируемых научных журналах и получен 1 российский патент и 3 зарубежных (Великобритания, США).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Бакланов, М. Р. Адсорбционная порометрия слоев SiO_2 , осажденных из газовой фазы / М.Р. Бакланов, Ф. Н. Дульцев, С. М. Репинский // Поверхность. – 1988. – № 11. – С. 145–146.
2. Пористая структура и травление слоев диоксида кремния / М. Р. Бакланов, Л. Л. Васильева, Ф.Н. Дульцев К. П. Могильников, Л. А. Ненашева // Поверхность. – 1989. – № 3. – С. 65–70.
3. Porous structure of SiO_2 films synthesized at low temperature and pressure / M. R. Baklanov, F. N. Dultsev, L. L. Vasilyeva et al. // Thin Solid Films. – 1989. – V. 171. – P. 43–52.
4. Васильева, Л. Л. Низкотемпературное окисление моносилана кислородом в присутствии аммиака / Л. Л. Васильева, Ф. Н. Дульцев, Л. А. Ненашева // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, № 3. – С. 613–617.
5. Dultsev, F. N. Adsorption and consumption of atomic fluorine on surface / F.N. Dultsev, M.R. Baklanov // React. Kinet. Catal. Lett. – 1989. – V. 40, N 2. – P. 247–251.
6. Пористая структура слоев диоксида кремния, получаемых при низких температурах / М. Р. Бакланов, Л. Л. Васильева, Ф. Н. Дульцев, К. П. Могильников, Л. А. Ненашева // Сб. научн. трудов под ред. Ф. А. Кузнецова. Н. : Наука, 1990. – С. 112–131.
7. The change of properties of the dehydroxylated SiO_2 layer surface during gas adsorption in the temperature range 20-400°C / F. N. Dultsev, M. R. Baklanov, S. M. Repinsky, V. N. Kruchinin, E. R. Chernakov // Materials Letters. – 1991. – V. 11, N 3/4. – P. 119–123.
8. Изменение свойств дегидроксилированной поверхности слоев SiO_2 при адсорбции и изменении температуры от 20 до 400°C / М. Р. Бакланов, Ф. Н. Дульцев, С. М. Репинский и др. // Поверхность. – 1991. – № 11. – С. 68–73.
9. Dultsev, F.N. IR spectroscopic study of SO_2 adsorption on polysiloxane layers containing tertiary amino groups / F.N. Dultsev, L.L. Vasilyeva, A.G. Milekhin // Thin Solid Films. – 1995.– V.261.– P. 296–298.
10. Васильева, Л.Л. ИК спектроскопическое исследование адсорбции SO_2 на полисилоксановых слоях, содержащих третичные аминогруппы / Л. Л. Васильева, Ф. Н. Дульцев, А. Г. Милехин // Журнал структур. химии. – 1996. – Т. 37, № 1. – С. 164–167.
11. Взаимодействие рецептор-агент в системе SO_2 - третичный амин / Ф. Н. Дульцев, Л. Л. Васильева, С. М. Репинский и др. // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. – С. 521–525.
12. Dultsev, F. N. Formation of nanoclusters during the interaction of H_2S with cadmium, zinc and copper behenates / F. N. Dultsev, L. L. Sveshnikova // Thin Solid Films. – 1996. – V. 288. – P. 103–107.

13. Дульцев, Ф. Н. Определение структуры и формы нанокластеров, полученных при сульфидировании слоев Ленгмюра-Блоджетт / Ф. Н. Дульцев, Л. Л. Свешникова // Журнал структур. химии. – 1997. - Т. 38, № 4. – С. 803–808.
14. Dultsev, F. N. Determination of structure and shape of nanoclusters obtained in sulphidation of Langmuir-Blodgett layers / F. N. Dultsev, L. L. Sveshnikova // Thin Solid Films. – 1998. – V. 322. – P. 303–307.
15. Васильева, Л. Л. Закономерности формирования пористой структуры слоев SiO₂ при химическом осаждении из газовой фазы / Л. Л. Васильева, Ф. Н. Дульцев, Л. А. Ненашева // Поверхность. – 1998. – Т. 13. – С. 1171–1180.
16. Dultsev, F.N. Irregular surface and porous structure of SiO₂ films deposited at low temperature and low pressure / F. N. Dultsev, L. A. Nenasheva, L. L. Vasilyeva // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145, N 7. – P. 2569–2574.
17. Dultsev, F.N. Porous structure of silica films obtained by monosilane oxidation / F. N. Dultsev, L. A. Nenasheva, L. L. Vasilyeva // Thin Solid Films. – 1998. – V. 315. – P. 72–76.
18. Dultsev, F. N. Nondestructive determination of pore size distribution in thin films deposited on solid substrates / F. N. Dultsev, M. R. Baklanov // Electrochem. Solid St. Lett. – 1999. – V. 4/2. – P. 92–95.
19. Dultsev, F. N. The effect of catalyzing additives on sol-gel process of formation and on the properties of modified polysiloxane layers / F. N. Dultsev, L. L. Vasilyeva // Thin Solid Films. – 1999. – V. 353. – P. 108–112.
20. Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry / M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, F. N. Dultsev // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2000. – V. 18, N 3. – P. 1385–1391.
21. Nondestructive determination of pore size distribution in thin films deposited on solid substrates: Patent US 6319736B1 Appl. No. 09/529390; PCT/EP99/06299 / Baklanov M.R., Dultsev F.N., Mogilnikov K.P., Maex K.; Filed: Aug. 29, 1999; PCT Pub. Date: Mar. 9, 2000.
22. Measurement and use of molecular interactions: Patent WO 01/02857 A1 Appl. No. PCT/GB00/01587 / Klenerman D., Ostanin V. P., Dultsev F. N.; Filed: 25 April 2000; Priority 25.04.2000.
23. Dultsev, F. N. “Hearing” bond breakage measurement of bond rupture forces using a quartz crystal microbalance / F. N. Dultsev, V. P. Ostanin, D. Klenerman // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 5036–5040.

24. Direct and quantitative detection of bacteriophage by “Hearing” surface detachment using a quartz crystal microbalance / F. N. Dultsev, R. E. Speight, M. T. Fiorini, J. M. Blackburn, C. Abell, V. P. Ostanin, D. Klenerman // *Anal. Chem.* – 2001. – V. 73. – P. 3935–3939.
25. Direct and sensitive detection of a human virus by rupture event scanning / M. A. Cooper, F. N. Dultsev, T. Minson, V. P. Ostanin, C. Abell, D. Klenerman // *Nature Biotechnology.* – 2001. – V. 19, N 9. – P. 833–837.
26. Dultsev, F.N. Synthesis and ellipsometric characterization of insulating low permittivity SiO₂ layers by remote-PECVD using radio-frequency glow discharge / F. N. Dultsev, A. P. Solowjev // *Thin Solid Films.* – 2002. – V. 419. – P. 27–32.
27. A sensitive and economical method to directly detect particles / M. A. Cooper, F. N. Dultsev, T. Minson, V. P. Ostanin, C. Abell, D. Klenerman // *The First IEEE International Conference on Sensors IEEE SENSORS.* – 2002. – Proceedings. – Hyatt Orlando: Orlando, Florida, U.S.A. – P. 756–760.
28. Method and apparatus for characterization of porous films: Patent US 6662631B2 Appl. No. 10/194,137; US 2003/0094032 / Baklanov M., Mogilnikov K., Maex K., Shamiryan D., Dultsev F.; Filed: Jul. 12, 2002; Pub. Date: May 22, 2003.
29. Синтез слоев нитрида кремния в планарно-индукционном реакторе / Ф. Н. Дульцев, В. В. Васильев, И. О. Парм, А. П. Соловьев // *Изв. Вузов. Приборостроение.* – 2004. – Т. 47, № 9. – P. 34–38.
30. Dultsev, F. N. Investigation of the microporous structure of porous layers using ellipsometric adsorption porometry / F. N. Dultsev // *Thin Solid Films.* – 2004. – V. 458. – P. 137–142.
31. Dultsev, F. N. The role of gas-phase silane oxidation stage in obtaining thin films of silicon dioxide / F. N. Dultsev // *Nonequilibrium Processes, V. 2. Plasma, aerosols, and atmospheric phenomena.* Eds. G. D. Roy, S. M. Frolov, A. M. Starik. Moscow: Torus Press, 2005. – P. 140–146.
32. Dultsev, F.N. The synthesis of silicon nitride layers in a planar induction reactor / F. N. Dultsev, A. P. Solowjev // *Surface & Coatings Technology.* – 2005. – V. 195. – P. 102–106.
33. Dultsev, F. N. Investigation of the mechanism of fractal growth of porous silicon dioxide layers from gas phase / F. N. Dultsev // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 478. – P. 91–95.
34. Дульцев, Ф.Н. Структура адсорбционного комплекса: моделирование и эксперимент / Ф. Н. Дульцев // *Журнал структур. химии.* – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 575–577.
35. Дульцев, Ф.Н. Использование адсорбционной порометрии в исследовании пористой структуры тонких слоев / Ф. Н. Дульцев // *Журнал структур. химии.* – 2006. – Т. 47, № 4. – С. 693–700.

36. Плазмохимическое осаждение пленок оксинитрида кремния для пассивации поверхности КРТ / В. В. Васильев, Ф. Н. Дульцев, Ю. П. Машуков, И. О. Парм, А. П. Соловьев // Прикладная физика. – 2006. – № 2. – С. 59–62.
37. Dultsev, F.N. Predictive capacity of semi-empirical MNDO/PM3 and molecular mechanics MM2 estimations of the reactivity of cyclic nitrones as spin traps / F. N. Dultsev, G. G. Dultseva // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V. 429. – P. 445–449.
38. Dultsev, F.N. The effect of hydrogen as an additive in reactive ion etching of GaAs for obtaining polished surface / F. N. Dultsev, L. A. Nenasheva // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 253. – P. 1287–1290.
39. Способ создания диэлектрического слоя: пат. 2274926 Рос. Федерация: МПК H01L 21/316 / Настаушев Ю.В., Наумова О.В., Дульцев Ф.Н. ; патентообладатель ИФП СО РАН. – 2004124256/28 ; заявл. 09.08.2004 ; опубл. 20.04.2006, Бюл. № 11.
40. Dultsev, F.N. The use of the substituted imidazoline radical as a receptor for sulphur dioxide gas sensor / F. N. Dultsev, L. L. Sveshnikova // Sensors and Actuators B. – 2007. – V. 120. – P. 434–438.
41. Dultsev, F.N. The role of Laplace pressure in the formation of the structure of thin layers based on silicon dioxide / F. N. Dultsev, I. P. Mikhailovskii // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – P. 3181–3183.
42. Dultsev, F.N. Infrared spectroscopic investigation and semi-empirical modeling of the structure of an adsorption complex formed with a nitroxide radical with functional groups / F. N. Dultsev // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515, N 7/8. – P. 4070–4073.
43. Дульцев, Ф.Н. Поверхностная реконструкция диоксида кремния, стимулированная адсорбционным взаимодействием / Ф. Н. Дульцев // Журнал структур. химии. – 2007. – Т. 48, N 2. – С. 236–241.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1. Адсорбционные процессы как основа функционирования газовых сенсоров.

Адсорбционные процессы определяются молекулярными взаимодействиями на поверхности твердого тела, и исследование механизмов адсорбции является важной составной частью физической химии поверхности. Адсорбция оказывает сильное влияние на поверхностные электронные процессы, которые определяют многие свойства тонкопленочных систем. Понять механизм адсорбции означает рассмотреть природу адсорбционных центров на поверхности, определить факторы, влияющие на их активность, выяснить роль этих центров в протекании различных адсорбционных процессов. Исследование механизмов адсорбции включает два аспекта: исследование природы локальных взаимодействий газофазного компонента с активными центрами поверхности и выяснение характера возмущений, вызванных этими взаимодействиями как в адсорбированных молекулах, так и в твердом теле. Изменение физических характеристик твердого тела при адсорбции лежит в основе работы газочувствительных сенсорных устройств.

Для непосредственного детектирования и идентификации химических и биологических объектов удобно использовать чувствительные элементы в виде твердых тонких пленок, поскольку, во-первых, из-за малой толщины при взаимодействии с определяемым веществом возникает относительно большой сигнал, чем при работе с объемным материалом, а во-вторых, твердое состояние позволяет обеспечить надежный контакт с трансдьюсером для преобразования и регистрации аналитического сигнала. Аналитические характеристики сенсора включают селективность (способность отличать оно вещество от других), чувствительность, точность, время отклика, время регенерации, стабильность во времени [1]. Достижение как можно более высокой селективности к определяемому компоненту - одна из важнейших задач при разработке новых методов анализа и аналитических приборов.

Для увеличения общей селективности газового сенсора были предложены мультисенсорные системы. Их разработка началась в направлении попыток имитировать строение и свойства биологических сенсорных систем – органов обоняния и вкуса [2] Органы обоняния человека – система, способная распознавать до 10 тысяч веществ в количестве нескольких десятков молекул [3]. Типичный "электронный нос" – это набор

малоселективных сенсоров, в качестве которых чаще всего использовали диоксид олова с различными добавками, и система обработки многомерных данных на основе искусственных нейронных сетей, позволяющая достичь более высокой общей селективности системы. [4,5].

Материалы для селективной адсорбции. Прогресс в области сенсорных систем связан с применением новых материалов в качестве распознающих элементов [6]. Широкое применение получили газочувствительные неорганические материалы - полупроводниковые оксиды металлов [7].

Механизм чувствительности тонкой пленки к газовым компонентам включает процесс адсорбции (хемосорбции), сопровождающийся изменением каких-либо свойств пленки, например, ее электрофизических или оптических характеристик. При этом для получения детальной информации о составе газовой фазы необходимо добиваться высокой селективности адсорбционных процессов. Активированная адсорбция на полупроводниках и электронные процессы при хемосорбции на поверхности полупроводников впервые были рассмотрены Ф.Ф. Волкенштейном [8,9]. Процессы, обеспечивающие появление газовой чувствительности в полупроводниках (физическая адсорбция и хемосорбция), подробно описаны в работах [10-14]. Вычислительный метод для численного моделирования изотерм адсорбции при диссоциативной и недиссоциативной хемосорбции, разработанный на основе теории хемосорбции на полупроводниках, предложенной Волкенштейном, был описан в работе [15].

Органические материалы для химических газовых сенсоров. Органические соединения, содержащие разнообразные функциональные группы, предоставляют возможность добиться гораздо большей селективности адсорбции. При этом селективность адсорбционного взаимодействия определяется взаимодействиями типа "гость-хозяин" (или "ключ-замок"). Для детектирования определенного газового компонента необходимо наличие функциональной группы, способной играть роль хозяина. Недавно началось интенсивное изучение сложных органических молекул в качестве таких рецепторов. Так, например, фталоцианины и порфирины были применены в качестве соединений, чувствительных к Cl_2 , NO_2 , NO [16-22].

Первое сообщение о рецепторе на диоксид серы касалось замещенных аминов [23]. Впоследствии для этой цели было предложено применение органических полимерных пленок с аминными группами, содержащими различные заместители при атоме азота [24, 25].

Проводящие органические полимеры. Применение проводящих органических полимеров в качестве основы сенсора описано в работах [26-28]. В проводящих полимерах

присутствуют чередующиеся одинарные и двойные связи, структура стабилизирована за счет резонанса, что приводит к делокализации электронных состояний. Степень делокализации может быть ограничена стерическими и конформационными факторами, а также взаимодействиями зарядов, что приводит к образованию запрещенной зоны. Проводящие полимерные сенсоры могут использоваться для обнаружения и идентификации летучих органических соединений. На такой основе разработаны приборы для химической и пищевой промышленности, а также для медицинской диагностики. Работа таких сенсоров основана на изменении проводимости полимера при контакте с активным газом. Это изменение количественно связано с концентрацией исследуемого компонента и является обратимым при прекращении контакта из-за того, что адсорбция на поверхности таких пленок обратима. Первоначально проводящие полимеры были применены как газочувствительные материалы для определения диоксида азота и аммиака. Тот факт, что эти вещества являются соответственно Льюисовскими кислотой и основанием, позволил высказать концепцию так называемого вторичного легирования: электроно-донорные или акцепторные свойства газового компонента вызывают соответствующие изменения проводимости сенсорной пленки (в отличие от "первичного легирования" противоионами перед экспозицией). На этом же принципе основано детектирование летучих органических соединений, при котором даже в случае не столь резко выраженных кислотных или основных свойств осуществляется частичный перенос заряда между пленкой и газовым компонентом. Частичный перенос электрона может вызывать увеличение или уменьшение концентрации носителей заряда в полимере, а следовательно, и изменение проводимости. Величина и направление наблюдаемого изменения определяются соотношением электроотрицательности газового компонента и работы выхода полимера [29]. Чарльзворт с соавт. [30] предложили для объяснения этого явления модель, основанную на прыжковом механизме, причем скорость прыжков определяется диэлектрическими свойствами газового компонента. Биссель с соавт. [31] показали, что проводимость полимерных пленок на основе пиррола и тиофена в некотором интервале концентраций линейно зависит от концентрации определяемого компонента (исследовались спирты, сложные эфиры, алифатические и ароматические углеводороды). При этом было обнаружено, что отклик сенсора на разветвленные первичные, вторичные и третичные спирты такой же, как и на гомологичные неразветвленные соединения, то есть такие сенсоры неизбирательны по форме и размеру соединений-гомологов. Чувствительность сенсоров коррелировала с полярностью газового компонента в ряду спирты > сложные эфиры > ароматические углеводороды > алканы.

Электрохромные полимеры. Для многих проводящих полимеров переходы между состояниями изолятора и проводника сопровождаются изменением оптических свойств материала. Такие материалы называются электрохромными. У материала в форме изолятора присутствует π - π^* переход в видимой области, определяемый шириной запрещенной зоны и степенью сопряжения [32]. При легировании появляется несколько новых переходов, что связано с присутствием уровней поляронов и биполяронов в запрещенной зоне. Образование поляронов и биполяронов вызывает большие изменения в электронном спектре. Обычно переходы сдвигаются в сторону больших длин волн и меньших энергий. При контакте таких материалов с определенными газами происходит изменение электронной структуры полимера, выражающееся в изменениях оптического спектра и проводимости. Электрохромные полимеры имеют ряд достоинств (в частности, их структура позволяет встраивать различные реагенты – металлы, ферменты, антитела и т.п.), что делает их перспективным материалом для газовых сенсоров.

Изменение оптических характеристик пленки при адсорбции. Адсорбция газов на пленках может вызывать заметные изменения не только в спектрах поглощения, но и в других оптических характеристиках. Для наблюдения отклика на адсорбцию регистрируется оптическая дифракция, интерференционное отражение от тонкой пленки. Взаимодействие определяемого газового компонента с микроструктурированным или микро-мезопористым материалом приводит к изменениям показателя преломления или параметра решетки, при этом изменяется доля излучения, попадающего на детектор. Это явление используется для получения количественной информации о концентрации газового компонента. Сэйлор с соавт. [33-41] показали, что при адсорбции на пористых пленках показатель преломления увеличивается при заполнении пустых пор анализируемым газовым компонентом. Эта идея была проиллюстрирована при помощи пленок из пористого кремния на непористых кремниевых подложках с высокой отражательной способностью. Такие пленки были применены для анализа паров некоторых органических веществ. Хотя аналитический сигнал в этом случае неселективен, т.к. возникает из-за капиллярной конденсации летучих органических соединений в мелких порах пористого кремния, можно добиться некоторой химической селективности путем прививки подходящих функциональных групп на поверхность пористого кремния. Наиболее интересный пример применения такого подхода – детектирование CO_2 при помощи пленок пористого кремния с привитыми аминными группами.

Примеры влияния пористости на характеристики адсорбции позволяют заключить, что, помимо химического состава чувствительного слоя, существенное значение имеет его

структура. Выше уже говорилось о применении материалов в виде тонких пленок. Для увеличения чувствительности необходимо использовать пористые тонкопленочные материалы с удельной поверхностью $150-200 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ и более.

Исходя из этого, очевидно, что получение материалов с заданной пористостью (микро-, мезо-, макропоры) является отдельной и притом важной задачей как при исследовании процессов адсорбции на поверхности пленок, так и при разработке новых материалов для использования в газовых сенсорах.

Работы в области сенсоров пока остаются в основном эмпирическими. Поиск подходящих чувствительных слоев является трудоемкой экспериментальной задачей. Важное значение приобретает разработка новых сенсорных материалов на базе фундаментальных знаний о механизмах селективности и чувствительности. Необходимое условие успеха в этом направлении – более глубокое понимание механизма сенсорного отклика и возможность его предвидения при охвате широкого круга веществ разнообразной химической природы. Необходимы усилия, направленные на изучение механизмов отклика сенсоров на различные вещества, а также на разработку систематического подхода к поиску новых сенсорных материалов [4].

1.2. Адсорбция и капиллярные явления в пористых тонких пленках.

1.2.1. Классическая теория адсорбции.

Возможность адсорбционного концентрирования вещества из примыкающей газовой фазы – важная особенность поверхности твердого тела по сравнению с объемом. При адсорбции на поверхности твердого тела проявляются молекулярные и химические взаимодействия – от слабых Ван-дер-Ваальсовых до донорно-акцепторных и прочных ковалентных. Информацию о таких взаимодействиях удастся получать при изучении адсорбции в тонких пленках, регистрируя поверхностные соединения и адсорбционные комплексы при помощи физико-химических методов, которые дают информацию о состоянии адсорбированного вещества и о природе адсорбционного взаимодействия.

На поверхности твердого тела адсорбированные молекулы удерживаются силами различного типа. Если адсорбированная молекула связывается с поверхностью слабыми связями типа Ван-дер-Ваальсовых, имеющими электростатическую природу, то осуществляется физическая адсорбция. Возникновение таких связей не сопровождается переносом зарядов от адсорбированных атомов к подложке или наоборот. Типичные энергии

связи физически адсорбированных молекул составляют 24 кДж/моль и менее. Если происходит обмен электронами между адсорбированной молекулой и поверхностью, то можно говорить об образовании химической связи. Энергия такой связи может лежать в диапазоне от 38 до 96 кДж/моль. В этом случае мы имеем дело с химической адсорбцией (хемосорбцией). В отличие от физической, химическая адсорбция характеризуется значительно большей теплотой адсорбции и значительно меньшим равновесным расстоянием между адсорбированной молекулой и поверхностью адсорбента. При теоретическом рассмотрении физическая и химическая адсорбция требуют существенно различных подходов к задаче.

При физической (нормальной) адсорбции с повышением температуры скорость адсорбции падает (причём сравнительно медленно). Чем выше температура, тем медленнее происходит адсорбция. В случае же активированной адсорбции скорость адсорбции, наоборот, резко возрастает с температурой. В начале процесса адсорбции, до тех пор, пока заполнение поверхности мало и можно пренебрегать десорбцией по сравнению с адсорбцией, мы имеем для скорости адсорбции следующее выражение, получаемое из элементарной теории:

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \eta \alpha p \quad (1.1)$$

Здесь N —число адсорбированных молекул, N_0 —число адсорбционных центров (на единице поверхности), p — давление газа; коэффициент α имеет вид:

$$\alpha = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi M k T}} = \frac{a_0}{\sqrt{k T}} \quad (1.2)$$

где M — масса адсорбированной молекулы, σ — её эффективное сечение, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Множитель η в (1) представляет собой вероятность того, что газовая молекула, попавшая из газа на адсорбционный центр поверхности, окажется закреплённой на нём.

Нормальная и активированная адсорбция отличаются видом коэффициента η . При нормальной адсорбции коэффициент η считают постоянным (не зависящим от температуры). Обычно полагают: $\eta=1$. В случае же активированной адсорбции мы имеем:

$$\eta = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (1.3)$$

где ε — энергия активации.

Появление экспоненциального множителя (1.3) является характерным для активированной адсорбции. Именно наличие такого экспоненциального множителя в кинетической формуле (1.1) является критерием так называемой активированной адсорбции.

Возникновение барьера при адсорбции может быть вызвано различными причинами. Так, например, активационный барьер возникает в том случае, когда адсорбция газовой молекулы сопровождается её разрывом на отдельные атомы или радикалы. Это было показано [9,42-43]. Например, де Бур [43] приводит пример адсорбции водорода на поверхности стекла. Известно, что поверхности стекол сильно адсорбируют атомарный водород, в то время как теплота адсорбции (в расчете на атом) меньше, чем половина теплоты диссоциации H_2 . На рис. 1 показаны потенциальные

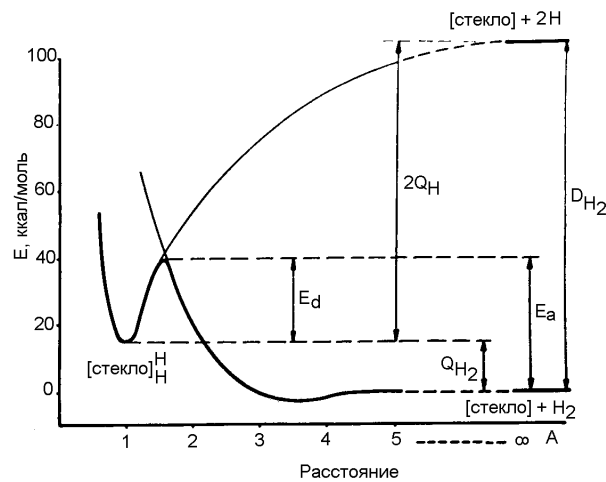


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии

для диссоциативной хемосорбции молекулярного водорода на стекле [43].

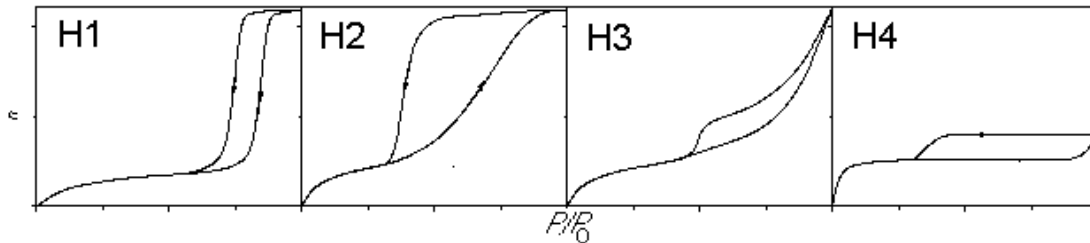
кривые для такого вида адсорбции: диссоциативная хемосорбция молекулярного водорода на стекле имеет эндотермический характер (15 ккал/моль, или 62.9 кДж/моль), с энергией активации около 40 ккал/моль (167.6 кДж/моль).

Следует отметить, что представление о потенциальном барьере на адсорбционной кривой, преграждающем доступ медленным молекулам к поверхности, не является обязательным для объяснения активированной адсорбции. Теория активированной адсорбции может быть построена и без представления о потенциальном барьере. Появление множителя (1.3) в кинетической формуле (1.1) может быть обусловлено некоторыми специфическими свойствами самих адсорбционных центров.

Перед рассмотрением адсорбционных взаимодействий в тонких пленках остановимся на основных понятиях, касающихся взаимодействий при адсорбции в пористых телах [44, 45].

1.2.2. Адсорбция и пористость.

Форма изотерм адсорбции различна для разных пористых адсорбентов. В настоящее время, согласно ИЮПАК, принято 4 типа изотерм. Тип Н1 характерен для



крупнозернистых и среднепористых силикагелей. Тип Н2 характерен для некоторых пористых стекол. Для Н1 и Н2 главным является не форма пор, а соотношение размеров горл и полостей, а также однородность этих размеров. Тип Н3 наиболее тесно связан с формой пор, он наблюдается, например, для многих активных углей. Поры при этом имеют щелевидную форму с плоскопараллельными стенками. Тип Н4 отражает комбинацию микро- и мезопор, встречающуюся в некоторых типах активированных углей. Типы Н3 и Н4 имеют характерную особенность, состоящую в том, что ширина петли гистерезиса, измеренная как разность ординат десорбции и адсорбции, приблизительно постоянна во всей области гистерезиса. Кроме того, тип Н3 имеет еще две характерные особенности. Первая – адсорбционная ветвь имеет типичную для 2-типа форму изотермы, вторая особенность – отсутствие горизонтального участка.

Нижняя граница капиллярно-конденсационного гистерезиса. Известно, что для тонкопористых адсорбентов начало гистерезисной петли не наблюдалось при относительном давлении P/P_0 меньшем, чем 0.45 для азота и аргона и 0.25 для бензола. Минимальное P/P_0 определяется не пористой структурой адсорбента, а свойствами адсорбата. Это объясняется тем, что жидкость, оказавшаяся под вогнутым мениском, в соответствии с уравнением Лапласа $P_{ж}-P_{газа}=\gamma(1/r_1-1/r_2)$, где γ – поверхностное натяжение, r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны мениска, находится под отрицательным давлением, что, в частности, приводит к капиллярному поднятию смачивающих жидкостей. Это давление для воды при радиусе пор $r=10$ nm равно 15 МПа, при $r=1$ nm - $P=150$ МПа. Растяжению жидкости в капилляре противодействуют силы сцепления ее молекул друг с другом, определяющие прочность жидкого адсорбата на разрыв. Существует критический радиус кривизны мениска каждого адсорбата, ниже которого жидкость под таким мениском существовать не может, следовательно, не может происходить дополнительного поглощения пара за счет

капиллярной конденсации. Для аргона $P_{кр}$ соответствует критическому радиусу кривизны, который примерно равен эквивалентному радиусу пор и составляет 1.1-1.2 нм, для бензола и азота 1.5-1.6 нм, для воды 1.1 нм [46].

Влияние силового поля стенок пор. Жидкость в поре находится в силовом поле твердого тела и адсорбированных молекул. Чем меньше размер пор, тем большее воздействие оказывается на адсорбированную жидкость.

Влияние кривизны мениска на величину поверхностного натяжения. В [47] выведена зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны мениска на основе статистической теории жидкости: $\sigma/\sigma_0 = (1 - 2\delta/r)^{-1}$, где δ – параметр, близкий к диаметру молекул и равный для азота 0.331 нм. Из этого уравнения видно, что заметное отклонение σ от его значений для нормальной жидкости начинается лишь при малых r . Так, для азота при $r = 5.5$ нм $\sigma = 10.34$ мН/м ($\sigma_0 = 9.09$), но уже при $r = 2.01$ нм $\sigma = 13.5$ мН/м увеличивается в 1.5 раза.

Адсорбционные силы [44]. Адсорбция газа твердым телом есть результат действия сил притяжения между отдельными молекулами газа и атомами или ионами твердого тела. Эти силы теоретически изучены несколько десятков лет назад. Во всех работах рассматриваются идеализированные модели, поэтому нет точной теории, с помощью которой можно было бы рассчитать изотерму адсорбции, зная параметры газа и твердого тела. Но данной теории достаточно, чтобы понять природу адсорбционного процесса и роль влияющих на него факторов, например, влияние увеличения поляризуемости молекул на величину адсорбции. Силы, ответственные за адсорбцию, всегда включают дисперсионные силы притяжения и короткодействующие силы отталкивания. Кроме того, если твердое тело или газ имеет полярную природу, может сказываться действие кулоновских сил. Дисперсионные силы возникают из-за быстрых флуктуаций электронной плотности в каждом атоме, который индуцирует электрический момент у ближайшего соседа. Впервые это явление было описано Лондоном с использованием квантовомеханической теории возмущений. Позднее это выражение было доработано другими исследователями и в настоящее время имеет следующий вид:

$$e_D(r) = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10}$$

Это уравнение справедливо, когда атомы удалены друг от друга на не слишком большое расстояние. Выражение для энергии сил отталкивания, действующих на коротких расстояниях и возникающих из-за перекрывания электронных оболочек атомов, также рассчитывается квантомеханическими методами:

$$e_R(R) = B \exp(-ar),$$

чаще используют упрощенное выражение:

$$e_R(R) = B_1 r^{-m}$$

Общая потенциальная энергия взаимодействия между атомами, потенциал Леннарда-Джонса, записывается как:

$$e_D(r) = -C_1 r^{-6} + B_1 r^{-12}$$

параметр C можно рассчитать, исходя из электрических и магнитных свойств атомов A и B . Наиболее известное уравнение Кирвуда и Мюллера:

$$C = 6 m c^2 \alpha_A \alpha_B / (\alpha_A / \chi_A + \alpha_B / \chi_B),$$

где c – скорость света, α_A и α_B – поляризуемость, χ_A и χ_B – магнитная восприимчивость атомов A и B . Другое выражение дано Лондоном:

$$C = (3/2) \alpha_A \alpha_B h \nu_A \nu_B / (\nu_A + \nu_B)$$

где ν – характеристические частоты, относящие к оптической дисперсии, и выражение, предложенное Слетером и Кирвудом:

$$C = (3e h / 4\pi m^{1/2}) \alpha_A \alpha_B / [(\alpha_A N_A)^{1/2} + (\alpha_B N_B)^{1/2}]$$

Здесь e и m -- заряд и масса электрона; N – число электронов, участвующих во взаимодействии атомов A и B .

1.2.3. Термодинамика адсорбции.

Обычно адсорбция газов на твердых телах сопровождается выделением тепла. При термодинамическом описании адсорбции предполагается, что адсорбент инертен, так что потеря или выигрыш энергии является результатом только изменения состояния адсорбтива вследствие его перехода на поверхность или ухода с нее. При таком подходе можно записать:

$$\Delta_a U / n_a = u_a - u_g = \Delta_a u$$

где $\Delta_a u$ – молярная интегральная энергия адсорбции; u_a и u_g – молярные внутренние энергии адсорбата в адсорбированном состоянии и адсорбтива в газообразном состоянии, n_a – число адсорбированных молей. Величина $\Delta_a u$ зависит от всех видов взаимодействия адсорбент – адсорбат и адсорбат – адсорбат, начиная с нулевого покрытия и до данной поверхностной концентрации. Таким образом, u – это средняя молярная внутренняя энергия всех адсорбированных молекул в определенном адсорбированном состоянии.

Аналогично определяют молярную интегральную энтальпию адсорбции $\Delta_a h$;

$$\Delta_a h = h_a - h_g$$

Для характеристики состояния адсорбированной фазы полезно знать ее молярную энтропию s_a , определяемую как среднюю молярную величину для всех молекул, адсорбированных во всем интервале поверхностных покрытий. Молярная интегральная энтропия адсорбции $\Delta_a s$ определяется как $\Delta_a s = s_a - s_g$, где s_g – молярная энтропия газообразного адсорбтива.

Учитывая, что в стандартном состоянии адсорбтив является жидкостью, то выражение принимает вид:

$$\Delta_a s = s_a - s_l, \text{ здесь } s_l \text{ – молярная энтропия жидкого адсорбтива.}$$

При адсорбции бесконечно малого количества адсорбтива на поверхности при постоянном объеме газа выделяется дифференциальная мольная энергия адсорбции.

Дифференциальная мольная энергия адсорбата в адсорбированном состоянии дается выражением: $\dot{u}_a = (\partial u_a / \partial n_a)_{T,A}$, аналогично определяются дифференциальные мольные энтальпия и энтропия адсорбции.

Энергия адсорбции. В случае, когда адсорбция происходит при постоянных температуре и объеме, энергия адсорбции равна количеству выделенной теплоты. Дифференциальная энергия адсорбции $-dU = \delta Q + \delta W$, где δQ – выделившаяся теплота и δW – совершенная работа, при условии, что адсорбция происходит бесконечно медленно и при постоянной температуре. Для идеального газа $\Delta_a \dot{u} = -(\partial Q / \partial n_a)_T + V(\partial p / \partial n_a)_T - RT$, т.е., дифференциальную мольную энергию адсорбции можно оценить калориметрически, измерив количество тепла δQ , которое выделится при малом количестве адсорбированных молекул при постоянной температуре.

Классификация пор по размерам. В настоящее время используется классификация пор по размерам, предложенная Дубининым и официально принята Международным союзом по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). В микропорах (<2 нм) ключевую роль играет потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами. В мезопорах (2-50 нм) происходит капиллярная конденсация, на изотермах адсорбции наблюдается характерная петля гистерезиса. Граница между различными классами условная и зависит как от формы пор, так и от природы молекул адсорбата.

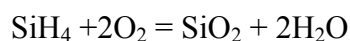
1.3. Получение пористых тонких пленок.

Один из основных способов получения твердого вещества в виде тонких пленок – осаждение из газовой фазы. При этом зародыши новой фазы (кластеры) образуются в химических реакциях в газовой фазе. Попадая на поверхность, они образуют твердую пленку. Для получения твердых продуктов с различными свойствами можно менять условия газофазных превращений (состав, соотношения и концентрации реагентов, температуру, давление и т.п.). Изучение взаимосвязи между условиями получения и свойствами тонких пленок представляет собой важную задачу физической химии тонких пленок. Для выяснения роли газофазных и гетерогенных процессов (элементарных стадий) в формировании твердой пленки интересные возможности предоставляет химия кремния, который образует как газообразные при обычных условиях соединения (например, силан, силаноны), так и твердые, с высокими температурами плавления и кипения (например, оксиды, нитриды). Иницируя химическое превращение газообразного соединения в твердое, можно получать разнообразные тонкие пленки. Одно из важнейших соединений кремния – его диоксид SiO_2 , применяемый, например, в качестве адсорбента, носителя катализаторов, изолятора в микроэлектронике. Диапазон свойств пленок диоксида кремния весьма широк. Модификация таких слоев (введение функциональных групп) позволяет получить пленки с различными свойствами, что делает их пригодными для использования в газовых сенсорах.

1.3.1. Получение тонких пленок диоксида кремния.

Наиболее известный способ получения тонких пленок диоксида кремния при низких температурах - это химическое осаждение из газовой фазы, или CVD процесс. На примере этого процесса можно проследить влияние газофазных и гетерогенных стадий, предшествующих осаждению, на структуру образующегося твердого продукта - тонкой пленки. Кроме научной ценности, такое исследование имеет большое практическое значение из-за технологических достоинств изучаемого явления – метод химического осаждения из газовой фазы обеспечивает высокие скорости роста, возможность получения слоев на поверхности различных материалов, а не только кремния, возможность снижения температуры синтеза и др.

При реакции образования диоксида кремния из силана формально требуется замена атомов водорода на атомы кислорода:



Этот процесс экзотермический, $\Delta H = -1365.94$ кДж/моль [48, 251]. Эта реакция протекает через последовательность стадий с участием газофазных промежуточных продуктов. Одним из промежуточных продуктов реакции является бирадикал SiH_2 . Возможно также образование других радикалов, что обеспечивает разветвление цепного процесса. Эти радикалы легко связываются с поверхностью. Затем в реакциях конденсации удаляется избыточный водород и образуются мостиковые связи в пленке оксида.

Диоксид кремния образуется в виде порошка или пленки, в зависимости от условий проведения процесса. Рост пленок наблюдается в диапазоне температур $250 - 600^\circ\text{C}$ [49, 50]. В качестве источника кислорода можно также применять закись азота. Использование закиси азота в системе $\text{SiH}_4 - \text{N}_2\text{O}$ впервые было описано в работе [51], более подробно в работах [52, 53]. Реакция SiH_4 с N_2O приводит к тем же продуктам, что и в системе $\text{SiH}_4 - \text{O}_2$, при этом также образуется порошок. Отличие заключается в том, что в случае $\text{SiH}_4 - \text{N}_2\text{O}$ температура синтеза слоев SiO_2 значительно выше (более 560°C).

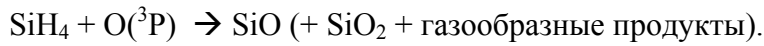
Реакции в газовой фазе, приводящие к образованию твердого продукта, можно стимулировать действием плазмы или света. Плазмохимические методы используются для получения диэлектрических слоев SiO_2 при низких температурах. Под действием электрического разряда происходит диссоциация реагентов на радикалы, которые взаимодействуют с поверхностью и образуют полиморфные слои [54-57]. В качестве реагентов обычно используют силан и закись азота. Поскольку в плазме образуются ионы с энергией порядка 1000 эВ, которые действуют на растущие слои, то это приводит к увеличению плотности дефектов и ухудшению границы Si/SiO_2 . Для того, чтобы устранить влияние облучения и бомбардировки на подложку, подложку выносят из зоны плазмы [51-52]. При плазмохимическом осаждении в слоях SiO_2 всегда присутствуют силан, SiOH , H_2O . Полученные слои аморфны и неоднородны, имеют низкую плотность.

Осаждение из газовой фазы, стимулированное светом, также используется для получения низкотемпературных диэлектрических слоев SiO_2 . Этот метод свободен от таких недостатков плазмохимического метода, как влияние бомбардировки на подложку. В литературе описано несколько фотолитических методов получения слоев SiO_2 , например, фотолиз при сенсбилизации парами ртути и прямой фотолиз под действием УФ-излучения.

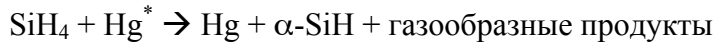
Метод сенсбилизированного осаждения SiO_2 описан в работах [58-62]: под действием излучения образуются возбужденные атомы ртути, которые сенсбилизуют закись азота, обычно используемую в качестве источника кислорода в процессе осаждения:



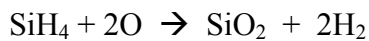
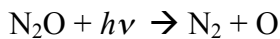
Затем силан взаимодействует с $\text{O}({}^3\text{P})$:



Недостатком метода является то, что концентрация ртути в получаемых слоях достигает $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Также существуют побочные реакции, ухудшающие качество получаемых слоев, например:



Было показано [58], что в диапазоне температур 50-200 °С скорость осаждения слабо зависит от температуры и в основном определяется интенсивностью УФ излучения. Прямой фотолиз не дает загрязнения ртутью, но для диссоциации молекул N_2O требуется жесткое УФ излучение (175 – 195 нм). В качестве источника УФ излучения используют дейтериевую или ртутную лампы [60, 61] или ArF эксимерный лазер [62]. В работе [59] использовали безоконную азотную лампу, которую помещали непосредственно в камеру. Схему процесса согласно [59] можно представить так:



Авторы получили достаточно плотные пленки при температуре синтеза 275 °С, типичная скорость роста 18 нм/мин, показатель преломления 1.460.

При производстве тонких пленок тетраэтоксисилан (TEOS) обеспечивает более низкие температуры осаждения, а также более конформное покрытие, чем силан (SiH_4) [63, 64].

Поэтому в настоящее время TEOS заменил силан во многих CVD процессах.

Метилированные силаны (кремневодороды) - метилсилан (CH_3) SiH_3 , диметилсилан (CH_3) $_2\text{SiH}_2$, триметилсилан (CH_3) $_3\text{SiH}$ и тетраметилсилан (CH_3) $_4\text{Si}$ - могут быть использованы для осаждения CVD слоев, но наиболее часто применяются три- и тетраметилсилан.

Пленки SiO_2 нашли применение в микроэлектронике в качестве изолирующих слоев, но использование таких пленок в химических сенсорах не имеет особых перспектив и до последнего времени ограничивалось лишь применением в качестве датчика на влажность. Но в последнее время стали появляться работы, описывающие применение пористого диоксида кремния как основы для биосенсора. Например, в работах [65, 66] описано применение SiO_2 с привитым белком для анализа иммуноглобулинов при помощи интерференционной техники.

Введение функциональных групп (OR, аминная группа, белковые фрагменты и т.д.) в пористый материал позволяет расширить область применения кремний-содержащих пленок как чувствительного слоя для химических сенсоров.

1.3.2. Химическое модифицирование поверхности диоксида кремния

Осуществление химических синтезов на поверхности диоксида кремния основано на использовании поверхностных гидроксильных групп как реакционных центров. Первые синтезы такого рода были выполнены еще в 1950 г. А.В. Киселевым, изучившим связывание метанола на силикагеле [67]. Силанольные группы оказались удобными реакционными центрами для проведения модифицирования поверхности, потому что они обладают лишь очень слабой кислотностью и вследствие этого не проявляют каталитической активности, что позволяет избежать нежелательных превращений прививаемых молекул. Прививаемая молекула должна содержать функциональный фрагмент, который нужно встроить в матрицу диоксида кремния, и якорную группу, которая свяжется с поверхностью носителя. В качестве якорных эффективно применение кремнийсодержащих (силанольных) групп, т.е. подходящими агентами для модифицирования могут служить кремнийорганические соединения, содержащие группы SiX_3 ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$ и т.п.). Функциональные группы, которые бывает нужно прививать к поверхности, включают аминные группы, углеводородный радикал (например, для придания гидрофобности), кислотную или основную группу (для придания ионообменных свойств), стабильный свободный радикал (для получения спинового зонда), комплекс металла (для получения закрепленного катализатора), антитело (для селективного связывания антигена) и т.д. Соответственно применяются разнообразные реагенты. Например, для введения аминогрупп (аминирования) широко применяется аминопропилтриэтоксисилан $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Одностадийное модифицирование – иммобилизация – позволяет получать достаточно однородные привитые центры, но таким методом можно прикреплять к поверхности лишь ограниченное число соединений, в частности, так не удастся прививать карбоксильные группы или $-\text{SO}_3\text{H}$, которые сами проявляют якорные свойства. Для большего числа функциональных групп применим метод поверхностной сборки, заключающийся в иммобилизации некоторого соединения, содержащего реакционноспособный фрагмент, который в следующей стадии преобразуют в нужную группу. Для такой сборки используется чаще всего диоксид кремния с аминопропильными, галогенметильными или эпокси-группами [68]. Существенным недостатком метода поверхностной сборки является то, что многие реакции, протекающие в растворе с высоким выходом, на поверхности идут с гораздо меньшими выходами. Еще один метод получения модифицированных поверхностей – полимеризация и поликонденсация мономеров на подложках.

Разработаны способы иммобилизации аминокислот, пептидов, ферментов, ДНК. Получаемые при этом материалы применяются в качестве катализаторов в биотехнологии, высокоселективных сорбентов, гетерогенных катализаторов, индикаторов влаги, химических сенсоров. Фундаментальная проблема в химии привитых поверхностных соединений – выявить закономерности, управляющие получением этих материалов, чтобы получать соединения с заданными свойствами [69], то есть, говоря другими словами, установить связь между строением химически модифицированных пленок и их характеристиками. На данный момент эта проблема остается еще нерешенной.

При получении тонких твердых пленок их получение может быть совмещено с процессом их синтеза. Например, пленки можно получать золь-гель методом, методом Ленгмюра-Блоджетт [70], напылением органических соединений в вакууме.

1.4. Измерение силы отрыва адсорбированной частицы от поверхности.

Анализ молекулярных взаимодействий – важнейшая часть проблемы химического и биологического распознавания. Измерение силы связи адсорбата с поверхностью важно для выяснения природы этого взаимодействия (Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, водородные, донорно-акцепторные или ковалентные связи). Без данных о силе связывания бывает невозможно определить, какой тип адсорбции (хемосорбция или активационная адсорбция) имеет место. Количественные данные о силе связывания важны также при изучении механизмов сенсорного взаимодействия и рецепции, особенно для биологических систем, где по силе связывания (например, ген-антиген) можно распознавать присоединённую частицу.

Взаимодействие между молекулами является ключевым вопросом при рассмотрении динамики взаимодействий в системе рецептор – агент (адсорбент – адсорбат), в том числе и в биологических системах. Эти взаимодействия традиционно рассматривались с применением термодинамического подхода. Но разрыв связей, возникающих при таких взаимодействиях, является динамическим процессом и поэтому зависит не только от химического сродства, но также и от скорости изменения силы, приложенной к взаимодействующим молекулам [71, 72]. В последние годы развиваются различные способы измерения сил связывания между молекулами. Разработаны различные приборы для исследования поверхности: "оптический пинцет", атомно-силовой микроскоп (АСМ). Наибольшее применение получил АСМ, позволяющий проводить измерения при отрыве отдельной частицы.

Процессы образования и разрыва связей частицы с поверхностью исследуются уже много десятилетий. Именно непосредственные данные о силе связывания могут однозначно охарактеризовать процесс адсорбции на исследуемой поверхности. Традиционный подход заключается в воздействии (обычно электромагнитном) на систему, при этом ответ системы детектируется и расшифровывается (техника "импульс – отклик" с применением коротких световых импульсов). Проблема фундаментальной важности при этом – уменьшить возмущение изучаемой системы при сохранении информационного содержания ответа системы на воздействие. Уменьшить возмущение можно, исключив электромагнитное воздействие, например, для разрыва связи использовать механическое воздействие. Такая возможность была реализована с появлением метода атомно-силовой микроскопии. Первые работы по непосредственному измерению сил взаимодействий для случая водородных связей появились в 1992 году [73]. Развитие этих исследований описано в работах [74-77]. Во всех этих исследованиях поверхность с прикрепленными частицами изучали при помощи метода атомно-силовой микроскопии. Были измерены силы связывания при специфических молекулярных взаимодействиях (от 10^{-11} до 10^{-9} Н), соответствующие энергии связи лежат в диапазоне от 1 до 500 кДж/моль. Промежуточным итогом многолетних исследований возможности непосредственного измерения силы одной связи частицы с поверхностью явилась работа [77]. Результат был достигнут благодаря развитию наноразмерных манипуляторов, или кантилеверов. Эта техника позволяет механически с высокой чувствительностью конвертировать процессы отрыва частиц в химических или биологических процессах в детектируемый сигнал. Наноразмерные кантилеверы используются как сенсоры на основе сил отрыва для изучения топографии поверхности [78]. Поверхность образца сканируется по параллельным линиям при помощи остроконечного кантилевера. Наконечник либо находится в постоянном контакте с поверхностью, либо осциллирует, касаясь поверхности лишь на короткое время. Возможности метода расширились при использовании массива кантилеверов с наконечниками, покрытыми чувствительным слоем для молекулярного распознавания. Такое устройство является чувствительным наномеханическим сенсором для детектирования химических и биологических реакций как в газовой фазе, так и в жидкости [79-85]. В газовой фазе такое устройство может использоваться как искусственный нос для детектирования летучих соединений [86-88], в жидкости – для молекулярного распознавания (взаимодействия антитело-антиген) [89-91]. В последние годы эта техника развивается и активно применяется для детектирования летучих соединений (в частности, HF, растворителей) при помощи микрокантилеверов, работающих в статическом режиме [92-94], а также при помощи

пьезорезистивных кантилеверов [95-97], в биохимических исследованиях, например, в качестве сенсора на глюкозу [98-99]. Разрабатывается теория молекулярной адсорбции на кантилеверах [100, 101]. Техника кантилеверов позволяет изучать процессы физической и химической адсорбции, а также, например, определять изменения энтальпии при фазовых переходах. Авторы [102] развивают применение этой техники в биохимических исследованиях и в медицинской диагностике. Ближайшая цель – оптимизировать кантилеверы как сенсоры для наномеханического детектирования отдельных молекул. Применение этой техники сдерживается сложностью производства и высокой стоимостью таких прецизионных устройств, а также малым сроком службы с необходимостью регенерации.

Предлагаемый нами метод детектирования [231] - сканирование явлений отрыва, основанный на применении кварцевых резонаторов, - имеет более простое аппаратное исполнение, но, тем не менее, позволяет получить достоверные данные о силе разрыва связи.

Так же как и метод атомно-силовой микроскопии, сканирование явлений отрыва не использует электромагнитного излучения. Этот метод регистрирует возбуждение колебаний, вызванное разрывом связей между частицей и подложкой. Для того чтобы осуществить разрыв комплекса, характеризующегося умеренным сродством, требуется ускорение, на много порядков превышающее ускорение силы тяжести. Такие большие силы можно приложить к детектируемой частице, применив пьезоэлектрическое устройство, например, кварцевый резонатор. В отличие от обычных способов применения кварцевого резонатора (например, в качестве микровесов или резонансного сенсора в биохимии), в нашем методе кварцевый резонатор не только используется как сенсор, но и играет активную роль по отношению к прикрепленным к его поверхности частицам. Пьезоэлектрические свойства кварцевого резонатора позволяют детектировать возбуждение колебаний подложки, вызванных разрывом связи. Эти колебания конвертируются в электрический сигнал. Сигнал указывает не только на присутствие аналита (детектируемых частиц), но и на их количество, а также на их сродство к рецептору, прикрепленному к поверхности. Процесс сканирования требует минимальной пробоподготовки, может осуществляться в разных средах (в вакууме, на воздухе, в жидкости), занимает лишь несколько минут. Метод применим для измерения силы связи, поскольку частицы на поверхности резонатора, связанные с детектируемым аналитом, образуют схему усилителя.

1.5. Квантовохимический подход к описанию адсорбционных и химических взаимодействий в тонких пленках.

Адсорбция сопровождается образованием связей на поверхности твердого тела и поэтому может исследоваться методами квантовой химии. В случае физической адсорбции адсорбированная молекула и адсорбент могут рассматриваться как две независимые системы, а действие адсорбента на адсорбат - как слабое возмущение. Такую задачу можно решать в рамках теории возмущений [261]. В случае химической адсорбции адсорбированная молекула и твердое тело образуют единую квантовомеханическую систему и должны рассматриваться как целое. В этом случае молекула химически связывается с адсорбентом, и теория возмущений уже не может применяться.

Существующие теории адсорбции основываются главным образом на классических термодинамических представлениях [67], тогда как квантовохимические основы теории адсорбции начали развиваться лишь недавно. При этом применение методов квантовой химии для расчетов слабых адсорбционных взаимодействий встречает в настоящее время большие трудности [252]. Экспериментальные характеристики адсорбции в основном являются термодинамическими, интегральными величинами (например, теплота адсорбции, константы адсорбционных равновесий, времена удерживания и др.), так что прямое их сопоставление с результатами квантовохимических расчетов некорректно. В экспериментальных исследованиях адсорбции все большее применение начинают находить физико-химические методы, в частности, фотоэлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия и т.п. Эти методы позволяют получать результаты, непосредственно связанные с характеристиками адсорбционного взаимодействия, рассчитываемыми квантовохимически, и поэтому могут служить экспериментальной основой для развития квантовой теории адсорбции. Как интерпретация экспериментальных данных, так и разработка технологических процессов должны базироваться на этой основе.

Теория адсорбции развивается в направлении привлечения квантовой химии, которая позволяет описать поведение электронов в атомах, молекулах и твердых телах и рассчитать энергии связи и другие характеристики. Результаты квантовохимических расчетов могут использоваться для нахождения макроскопических характеристик адсорбции.

Квантовомеханические исследования хемосорбционной связи развиваются в двух основных направлениях. Одно из них – общее описание системы адсорбированная молекула – адсорбент в зонном приближении. Второе – исследование локальных особенностей хемосорбционной связи. При этом твердое тело моделируется кластером из небольшого числа атомов.

Методами квантовой химии можно рассчитать геометрическую и электронную структуру, уровни энергии, энергию стабилизации, поляризуемость, собственные частоты колебаний, потенциалы ионизации каждой составляющей адсорбционной системы (адсорбат, адсорбент, адсорбционный комплекс) [103-105]. Квантовохимические методы можно применять для установления направления процесса адсорбции, его механизма и свойств адсорбционных комплексов, а также для интерпретации результатов экспериментальных исследований адсорбции.

Квантовохимические исследования адсорбции на твердых тонких пленках находятся еще в начальной стадии своего развития. Хотя нерешенных проблем в этой области еще много, накопленный опыт показывает перспективность применения квантовой химии для решению многих проблем адсорбции.

Что же такое адсорбция с точки зрения квантовой химии?

Обычно различают неспецифическую и специфическую адсорбцию [8, 9]. Неспецифическое взаимодействие проявляется между любыми партнерами, в основном это дисперсионное взаимодействие. Специфическое взаимодействие определяется строением молекул адсорбата и поверхности адсорбента. Предполагая локальный характер взаимодействия адсорбированной молекулы с определенными центрами на поверхности адсорбента, можно рассматривать молекулярную модель адсорбционного комплекса (АК), включающую адсорбированную молекулу и часть твердого тела – некоторый кластер.

Адсорбционные комплексы на поверхности твердых тел могут обладать определенной стехиометрией и иметь характеристические частоты колебаний по связи адсорбат-адсорбент, то есть такие поверхностные явления можно рассматривать как химические процессы в двумерном пространстве. К ним применима концепция химической связи, поэтому для построения модели адсорбции нужно, чтобы модель описывала особенности поверхностного адсорбционного комплекса, но при этом имела аналогию с соответствующими объемными структурами. Если связь адсорбата с адсорбентом не имеет локального характера и поэтому нельзя пренебрегать коллективными эффектами во взаимодействии, нужно применять модели адсорбции на основе твердого тела [106, 252].

Помимо квантовохимических методов, для описания адсорбционных взаимодействий плодотворными могут быть эмпирические расчеты, известные как методы молекулярной механики или силового поля. Эти методы могут быть применены для определения молекулярной геометрии и энергии изолированных молекул. Эти приближения основаны на обобщении нескольких параметров потенциального поля и структурных параметров,

полученных главным образом на основе спектроскопических данных [106]. Методы могут быть также применены к изучению влияния поля в кристалле на молекулярную конформацию. Центральная идея методов этой группы – возможность переносить величины, характеризующие определенную связь, на другие молекулы, содержащие такую же связь. В методах молекулярной механики общую энергию выражают как сумму слагаемых, характеризующих для каждой пары химически связанных атомов потенциальную энергию растяжения, изгиба, кручения, Ван-дер-Ваальсово и электростатическое взаимодействие, а также перекрестные члены. Ван-дер-Ваальсов вклад учитывает взаимодействие между атомами, которые в молекуле разделены не менее чем двумя другими атомами. Параметризация проводится по экспериментальным данным. Например, для определения длины связи используются данные, полученные при помощи дифракционных методов. Определение энтальпии проводится при учете табулированных вкладов от каждой связи, а также стерической энергии. Для разных молекул за ноль принимаются разные величины, поэтому энергии можно сравнивать только через энтальпии.

Примером применения метода молекулярной механики в сочетании с квантовохимическими полуэмпирическими расчетами может служить работа [107], в которой рассчитано понижение барьера между конфигурациями для перехода, проявляющегося спектроскопически в полимерной пленке.

Основная трудность расчета сложных адсорбционных систем с привлечением теории твердого тела связана с существенным изменением симметрии системы при появлении на поверхности адсорбированного слоя, поэтому приходится для расчетов использовать слишком большую элементарную ячейку твердого тела. Чтобы избежать сильного увеличения объема необходимых вычислений, желательно выбирать молекулярные модели, учитывающие только небольшую часть поверхности твердого тела. К тому же молекулярные модели более понятны химикам, так как основаны на представлениях теории химической связи.

Современное состояние исследований в этой области можно проиллюстрировать некоторыми примерами. Так, теоретическое исследование хемосорбции водорода на поверхности (111) MgO показано в работе [108]. Расчеты выполнены неэмпирическим методом Хартри-Фока и методом молекулярной динамики. Авторы показали, что поверхностная реконструкция при температуре 300 К приводит к сильному изменению адсорбционных свойств поверхности. Кроме того, была теоретически исследована роль различных поверхностных дефектов MgO в адсорбции водорода. Описана структура самого выгодного по энергии комплекса, образованного диссоциированной молекулой водорода с

поверхностными (низкокоординированными) фрагментами Mg—O. Прямого сопоставления с экспериментальными результатами для каталитической системы H_2/MgO провести не удалось. Еще один пример применения неэмпирических методов для расчета адсорбции – работа [109], в которой фотодиссоциативную адсорбцию метана на поверхности Pd и Ni изучали с помощью теории функционала плотности в сочетании с неэмпирическими расчетами. Металлическую поверхность рассматривали в виде кластера. Для расчетов использовали кластеры размером 1, 7, 10 атомов. Такие расчеты помогли объяснить наличие стабильных состояний при хемосорбции на поверхности платины и никеля. Метод функционала плотности в настоящее время активно применяется для теоретического изучения адсорбции на поверхности металлов и происходящих при этом химических превращений [110]. Эти расчеты достаточно сложны и требуют значительных вычислительных затрат, но тем не менее расчетом кластеров достаточно больших размеров удается получить некоторую полезную информацию, в основном касающуюся энергетических характеристик адсорбции. На основании полученных в таких расчетах данных можно объяснять каталитическую активность металлов и их оксидов в реакциях определенных типов. Однако современное теоретическое изучение физической и химической адсорбции и химических превращений на поверхности имеет три существенных ограничения. Во-первых, кластерная модель – не лучшее теоретическое описание для определения энергий адсорбции. Во-вторых, метод функционала плотности не слишком хорошо описывает системы с физической (неспецифической) адсорбцией. Наконец, из-за того что связывание осуществляется на достаточно больших расстояниях (Ван-дер-Ваальсово взаимодействие), в рассмотрении необходимо учитывать пространственно протяженные (диффузные) функции. В этой ситуации полезным может оказаться применение давно известных и вычислительно более простых полуэмпирических методов, проблема заключается только в адекватном выборе упрощающих положений, граничных условий и других параметров, а также в выборе метода-компаньона для полноты описания процесса.

Преобладающая часть квантовохимических расчетов адсорбции выполнена для достаточно простых адсорбатов и адсорбентов, тогда как для более сложных систем приходится прибегать к упрощающим допущениям. Для сохранения корректности становится чрезвычайно важной возможность постадийной проверки теоретических выкладок экспериментальными данными. Одним из важнейших приложений в этой области является задача создания научных основ разработки газовых сенсоров, так как квантовая

химия представляет единственный доступный метод предсказания строения молекул, которые еще не были синтезированы.

Заключительные замечания к главе 1. Формулировка цели диссертационной работы.

Современная химия поверхности накопила большой экспериментальный материал в области селективной адсорбции на химически модифицированных поверхностях и дала ответы на многие вопросы о влиянии химической природы поверхностных групп тонких пленок на их адсорбционную и реакционную способность. Развиваются методы исследования взаимодействий адсорбированных частиц с поверхностью тонких пленок, из которых одним из самых перспективных для непосредственного измерения силы связывания представляется метод атомно-силовой микроскопии, несмотря на его сложное аппаратное оформление.

Существующие методы исследования пористой структуры объемных тел были неприменимы к тонким пленкам, хотя именно в форме пленок твердые вещества применяются в таких важных прикладных областях, как сенсорная техника и микроэлектроника. В отсутствие методов исследования пористости тонких пленок и распределения пор по размерам, накопленные в литературе данные о реакционной способности пленок разного химического состава не были соотнесены с их пористостью. Целями настоящей работы было установление механизмов взаимодействий при селективной адсорбции на пористых тонких пленках разного химического состава, исследование явления отрыва адсорбированных частиц от поверхности тонких пленок с непосредственным измерением силы отрыва при помощи аппаратно простого метода с применением кварцевого резонатора, и, наконец, на основании известных из литературы и полученных в данной работе экспериментальных результатов, - теоретическое описание адсорбционной и реакционной способности пленок на основании обобщения проведенного моделирования взаимодействий в тонких пленках. Создание нового подхода к теоретическому поиску функциональных групп для селективной адсорбции газов – одно из наиболее перспективных приложений проведенного исследования.

Глава 2. Исследование пористой структуры тонких пленок и закономерностей ее формирования.

К моменту начала настоящей работы не было метода исследования пористой структуры тонких пленок. Пленки исследовались в основном пузырьковым методом – методом пробоя. Наиболее подходящий для исследования пористой структуры метод – адсорбционный, но адсорбционные методы существовали лишь для объемных материалов. Накопленный к тому времени экспериментальный материал по химии тонких пленок ясно указывал на то, что морфология пленки играет зачастую не меньшую роль в реакционной способности пленки, чем ее химический состав. Поэтому возникла необходимость в надежном методе исследования пористой структуры тонкой пленки – т.е. определения общей пористости и распределения пор по размерам. При этом метод должен был быть применим как мезо-, так и к микропорам, поскольку именно такие поры преобладают в исследуемых пленках.

Важной особенностью поведения реагирующей гетерогенной системы газ – тонкая пленка является то, что в ходе самой реакции возникает новая зона реакции на границе раздела между образующейся твердой фазой и газообразным реагентом. Пористость образующихся тонких пленок – одна из важнейших их характеристик, связанная с механизмом образования и определяющая их электрофизические, оптические, механические свойства.

2.1. Метод исследования пористой структуры тонких пленок

Свойства пленок SiO_2 определяются не только характеристиками ближнего порядка (особенности сопряжения тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$, содержание групп Si-H, Si-OH), но и степенью топологического упорядочения колец и циклов кремний-кислородных групп. Последняя проявляется в образовании микро- и мезопор в матрице SiO_2 .

Получить информацию о пористой структуре можно на основе изучения адсорбционных взаимодействий в тонких пленках. Такие взаимодействия важны для химии тонких пленок, поскольку процессы адсорбции всегда предшествуют гетерогенным реакциям с участием газофазных компонентов.

2.1.1. Адсорбционная порометрия для тонких пленок.

Метод адсорбционной порометрии (АП) давно известен в физической химии пористых сорбентов, но его практическая реализация ограничивалась исследованием массивных образцов таких материалов, как силикагели, цеолиты и т. д. [44]. Хотя этот метод широко используется для массивных образцов, он неудобен при исследовании тонких пленок. В некоторых случаях для получения информации о порах приходится “соскрести” пленку с нескольких десятков подложек. Мы расширили возможности адсорбционной порометрии, применив для определения количества адсорбированного в пленке вещества кварцевые микровесы. Это позволило изучать пористую структуру тонких пленок (толщиной около 100 нм). Было показано, что при использовании этого метода можно получить совершенно новую информацию, позволяющую предсказывать свойства диэлектрических слоев. На этой основе облегчается решение задачи оптимизации технологических процессов [111-113]. Метод адсорбционной порометрии тонких пленок дает возможность быстро анализировать концентрацию мезопор, их характерные размеры и распределение по размерам.

Метод основан на явлении возникновения петель гистерезиса в процессах капиллярной конденсации и десорбции паров из пористых адсорбентов. Теория капиллярной конденсации [44, 45] объясняет появление гистерезиса изменением равновесного давления паров над вогнутым мениском жидкости. Пар способен конденсироваться в жидкость в порах твердого тела, даже если его относительное давление меньше единицы. Снижение давления над вогнутым мениском, ограничивающим столб жидкости в капилляре, определяется уравнением Кельвина:

$$\ln(P/P_o) = - 2\gamma V_L / (r_m RT) \quad (2.1)$$

где P/P_o - относительное давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью, поверхность которой имеет мениск с радиусом кривизны r_m , γ - коэффициент поверхностного натяжения, V_L - молярный объем жидкого адсорбата. Адсорбционно-десорбционный гистерезис проявляется в тех случаях, когда в результате адсорбции меняется радиус кривизны мениска конденсирующейся жидкости. При этом каждому P/P_o соответствует определенное значение r_m . В процессе десорбции образуются только шаровидные мениски, а при адсорбции – как шаровидные, так и цилиндрические, поэтому изотермы адсорбции удобнее использовать для определения эффективных размеров пор, эквивалентных цилиндрическим порам.

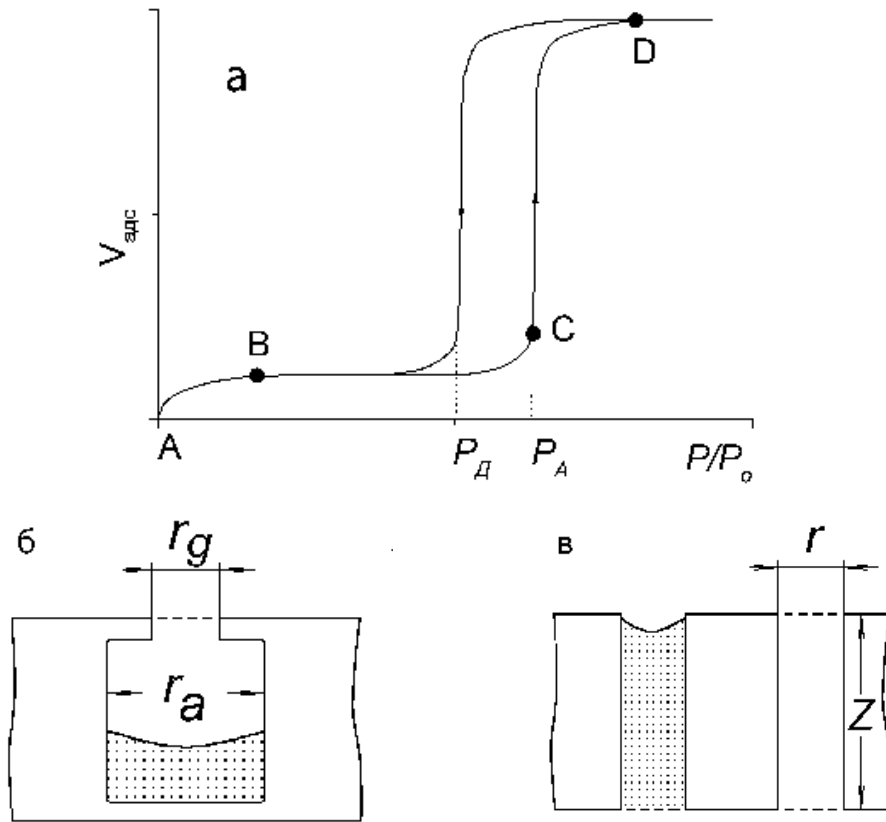


Рис. 2.1. Адсорбционно-десорбционный гистерезис (а), возникающий при конденсации и испарении паров в идеализированных бутылкообразных (б) и цилиндрических (в) порах. В каждом случае поры имеют одинаковый размер.

При проведении полного адсорбционно-десорбционного цикла в условиях капиллярной конденсации обычно возникают петли гистерезиса. Причины их возникновения можно проследить на упрощенных моделях, представленных на рис. 2.1.

1. Поры имеют одинаковую бутылкообразную форму с узким горлом (а). При напуске паров на участке $A - B - C$ изотермы адсорбции происходит мономолекулярная адсорбция как на внешней поверхности адсорбента, так и на внутренних поверхностях пор. С точки C начинается конденсация паров, причем величина P_a определяется значением r_a в соответствии с уравнением (1), в точке D поры полностью заполняются конденсатом. При откачке камеры десорбция происходит при меньшем давлении, определяющемся радиусом "горла" r_g .

2. Такая же картина получается и в случае цилиндрических пор, когда их глубина $l \gg r$. На участке $A - B - C$ происходит то же самое, что и в предыдущем случае. В точке C начинается конденсация, но из-за большой глубины заполнение пор определяется конденсацией на боковых стенках, т.е. на поверхности цилиндрического мениска. Откачка камеры в точке D приводит к десорбции с поверхности уже сферического мениска (при более низком давлении), так как при одном и том же радиусе кривизны давление пара над цилиндрическим мениском выше, чем над сферическим [44].

В реальной ситуации, когда в адсорбенте имеются поры различного диаметра, изотерма адсорбции вытянута вдоль оси абсцисс, как на рис. 2.2 (IV), и несет информацию о распределении пор по размерам. На рис. 2.2 показаны все пять типов изотерм адсорбции (по [114]). Так, точка с координатами (v_1, P_1) на рис. 2.2 (IV) соответствует объему газа, необходимому для заполнения всех пор с радиусом до

$$r_1 = 2\gamma v_1 / \{RT \cdot \ln(P_1/P_0)\}.$$

Точный расчет концентрации пор возможен при наличии информации об их форме. Однако для большинства практических задач можно ограничиться оценкой эффективных размеров пор, эквивалентных цилиндрическим порам. Для расчетов можно использовать как адсорбционную, так и десорбционную ветвь изотермы, но лучше последнюю, так как в процессе десорбции образуются только сферические мениски, а при адсорбции – как сферические, так и цилиндрические. Десорбционный процесс также удобнее разделить на ряд одинаковых ступеней либо по относительному давлению, либо по относительному радиусу пор. Из количества конденсата, теряемого адсорбентом на каждой ступени, рассчитывается объем поры с использованием плотности нормальной жидкости.

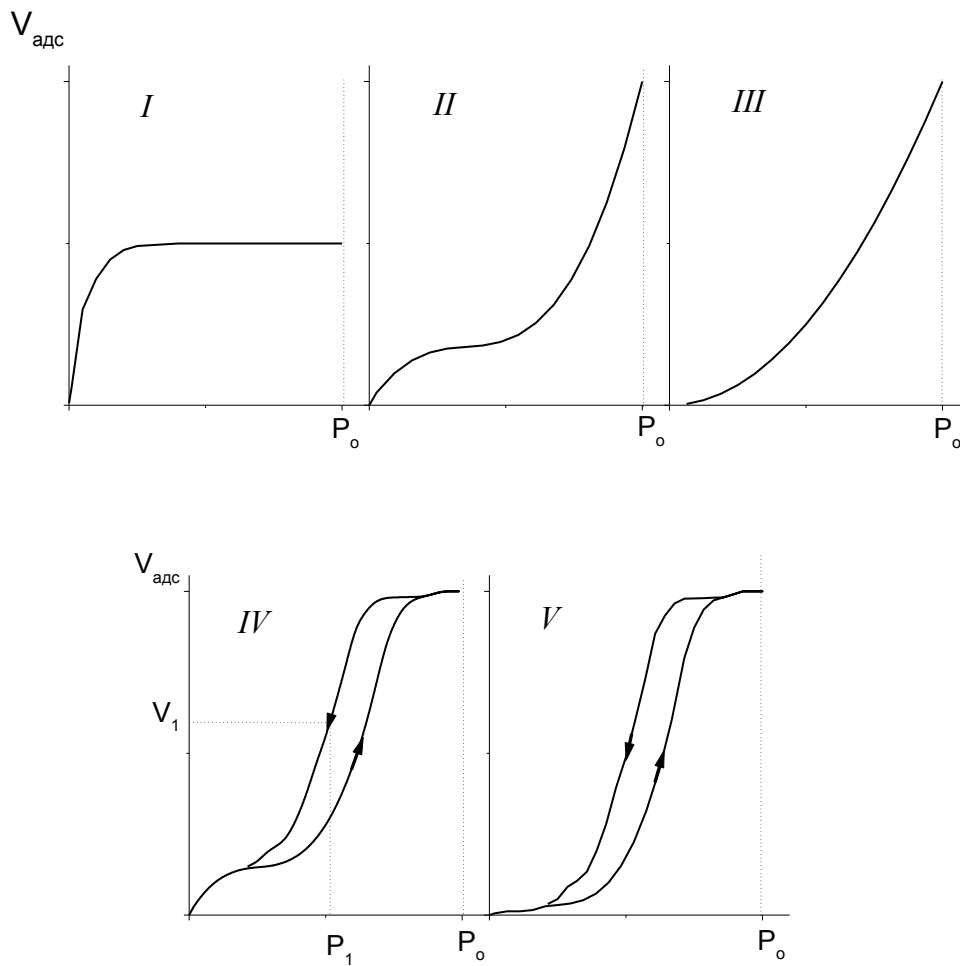


Рис. 2.2. Типы изотерм физической адсорбции по классификации Брунауэра [114].

По существующей классификации различают микро-, мезо- и макропоры с d соответственно < 2 ; $2-50$; > 50 нм. Метод адсорбционной порометрии применим только к мезопорам, причем хорошее разрешение достигается лишь при $r_p \leq 10$ нм [44, 45].

Этот диапазон вполне подходит для слоев SiO_2 , использующихся в микроэлектронике. Для более точной оценки размеров пор необходимо учитывать вклад адсорбированной жидкости, остающейся на стенках после испарения конденсата. Это делается следующим образом.

1. Пусть в гипотетическом простейшем случае цилиндрической поры испарение конденсата произошло при относительном давлении P_1/P_0 . После испарения конденсата на стенках поры осталась адсорбированная пленка, поэтому из уравнения Кельвина мы определяем $r_k = r_p - t$, где t – толщина оставшейся адсорбированной пленки, r_p – истинный радиус поры, r_k – радиус коры (рис. 2.3). Если закономерности адсорбции используемого газа известны, то величину t_1 легко вычислить для данного значения P_1/P_0 . Следовательно, можно найти коэффициент Q , связывающий экспериментально найденный объем коры δv_k с истинным объемом поры δv_p как $\delta v_p = Q\delta v_k$.

2. Рассмотрим, как происходит постепенное освобождение пор в реальной системе, первоначально полностью заполненной адсорбатом при относительном давлении P/P_0 . Разделим поры на группы 1, 2, 3 ..., радиусы которых соответствуют давлениям P_1/P_0 , P_2/P_0 , P_3/P_0 и т.д. В пределах каждой группы значение r будем считать постоянным. При снижении давления до P_1/P_0 первая группа пор теряет конденсат в количестве δv_{k1} , а на стенках остается пленка толщиной t_1 . В этом случае, как и в предыдущем примере, $\delta v_{p1} = Q\delta v_{k1}$. При снижении относительного давления до P_2/P_0 вторая группа пор теряет капиллярный конденсат и, кроме того, уменьшается толщина пленки на стенках первой группы пор на $\Delta t = t_2 - t_1$. Здесь t_2 зависит от P_2/P_0 , а δv_p – величина уже известная. Считая поры цилиндрическими, легко найти объем адсорбата, десорбировавшегося со стенок пор первой группы. Тогда $\delta v_{k2} = \delta v_{k2} - \delta v_{t1}$, а $\delta v_{p2} = Q\delta v_{k2}$. В этих уравнениях δv_{k2} – общее количество адсорбата, покинувшего адсорбент при понижении давления от P_1/P_0 до P_2/P_0 , а $Q = f(P_2/P_0)$. Продолжив такую процедуру расчетов, можно найти распределение пор по размерам.

В практике обычно используют упрощенные способы. Таковым, например, является метод Робертса, усовершенствованный Греггом и Сингом [44]. В этом методе весь диапазон радиусов пор делится на 13 групп, а значения Q_i табулируются. Если для данной

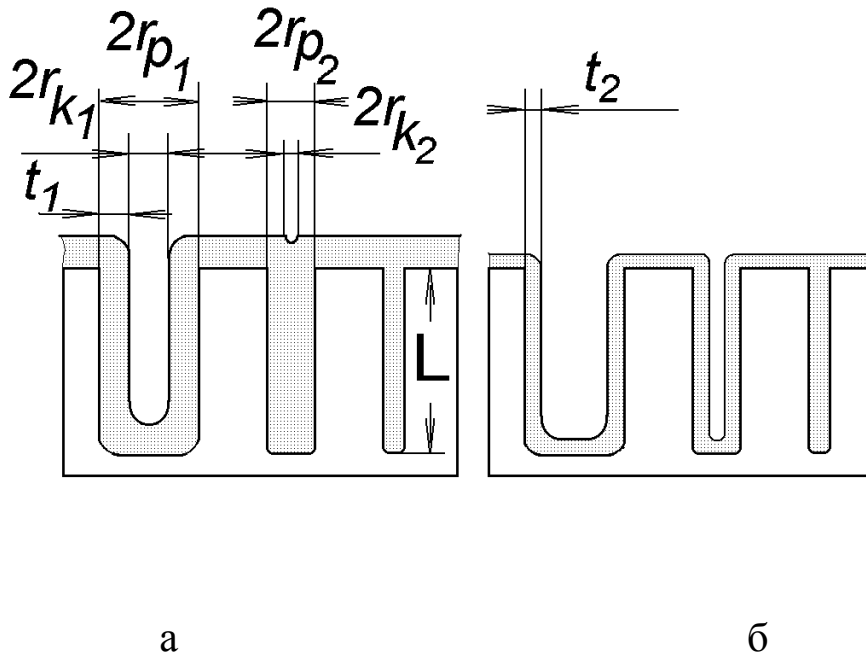


Рис. 2.3. Схема последовательного освобождения пор от конденсата и изменения толщины адсорбированного слоя t , соответственно радиуса коры r_k , при изменении относительного давления от P_1/P_0 (а) до P_2/P_0 (б).

группы пор i (средний радиус r_{pi} , толщина пленки t_j) объем кор равен $\delta v_{ki,j}$, то объем цилиндрических пор задается соотношением

$$\frac{\delta v_{pi}}{\delta v_{kij}} = \left[\frac{r_{pi}}{r_{pi} - t_j} \right]^2 \quad (2.2),$$

следовательно,

$$\delta v_{pi} = Q_{ij} \delta v_{kij} \quad (2.3)$$

где $Q_{ij} = \left[\frac{r_{pi}}{r_{pi} - t_j} \right]^2$. Индекс i относится к радиусу данной группы пор, j – к толщине пленки.

Рассмотрим процесс постепенного освобождения пористой системы от адсорбата. При снижении относительного давления до P_1/P_0 , что соответствует $r_p = 9$ нм, первая группа пор теряет капиллярный конденсат, а на стенках остается пленка толщиной t_1 . Количество адсорбата, испарившегося на этой стадии,

$$\omega_1 = \delta v_{k11} = \delta v_{p1}/Q_{11} \quad (2.4).$$

Когда относительное давление снизится до P_2/P_0 , соответствующего $r = 8$ нм, общая потеря адсорбата будет определяться уравнением

$$\omega_2 = \delta v_{k22} + \delta v_{k12} \quad (2.5),$$

где δv_{k22} - количество конденсата, испарившегося из пор второй группы, а δv_{k12} - общая потеря адсорбата порами первой группы с учетом как испарения конденсата на начальном этапе, так и уменьшения толщины пленки от t_1 до t_2 при уменьшении давления до P_2/P_0 . Значение ω_2 получают из экспериментальной изотермы адсорбции в начальной точке и при P_2/P_0 . Согласно выражениям (6) и (8), объем пор второй группы

$$\delta v_{p2} = Q_{22} \delta v_{k22} = Q_{22} (\omega_2 - \delta v_{k12}) = Q_{22} \left(\omega_2 - \frac{\delta v_{p1}}{Q_{12}} \right) \quad (2.6)$$

Аналогично получают и следующие значения :

$$\delta v_{p3} = Q_{33} \left[\omega_3 - \left(\frac{\delta v_{p2}}{Q_{23}} - \frac{\delta v_{p1}}{Q_{13}} \right) \right]$$

$$\delta v_{p4} = Q_{44} \left[\omega_4 - \left(\frac{\delta v_{p3}}{Q_{34}} - \frac{\delta v_{p2}}{Q_{24}} - \frac{\delta v_{p1}}{Q_{14}} \right) \right]$$

и т.д.

В работе [44] приведены табулированные величины Q_{ij} для всех i и j от 1 до 13. Величина r_{pi} соответствует средней точке интервала, охватываемого группой. Например, для первой

группы $r_{p1} = 9.5$ нм, t_j – это величина t_1 , соответствующая давлению, достигаемому в конечной точке интервала, когда кора уже освобождена.

2.1.2. Экспериментальное исследование адсорбции в тонких пленках.

Эксперименты по адсорбционной порометрии проводили с пленками SiO_2 в вакуумной камере при комнатной температуре. Пары толуола, н-гептана и этилового спирта напускали через натекатель, а давление контролировали мембранным датчиком. Скорость напуска выбирали такой, чтобы в системе успевало установиться адсорбционное равновесие. Изменение массы, обусловленное адсорбцией паров, контролировали с помощью кварцевых микровесов с чувствительностью $\approx 1 \cdot 10^{-8}$ г/Гц [115, 116]. Исследуемые слои наносили на поверхность кварцевого резонатора в реакторе пониженного давления окислением моносилана кислородом при температуре 150-300 °С.

На рис. 2.4 приведены экспериментальные адсорбционно-десорбционные изотермы для толуола (кривая 1), н-гептана (кривая 2), этанола (кривая 3). На начальных участках кривые адсорбции и десорбции совпадают. В этой области происходит образование тонкого слоя адсорбированных молекул на всей поверхности пленки SiO_2 , включая внутреннюю поверхность пор. При большом давлении появляются характерные петли гистерезиса, обусловленные конденсацией в порах и указывающие на мезопористую структуру слоев диоксида кремния. Распределение пор по размерам приведено на рис. 2.5. Видно, что изотермы десорбции толуола и н-гептана дают примерно одинаковое распределение пор по размерам (рис. 2.5,а), а полярный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ дает несколько другое распределение пор (рис. 2.5,б). Это говорит о том, что при использовании неполярных адсорбатов метод адсорбционной порометрии является самосогласованным и воспроизводимым.

Расчет концентрации и распределения пор из изотерм, приведенных на рис. 2.5,а, возможен при наличии информации о форме пор. Однако для большинства практических задач можно ограничиться оценкой эффективных размеров пор, эквивалентных круглым цилиндрическим порам. Поскольку средний размер пор составляет 3-4 нм, а толщина пленки 1000 Å, легко показать, что полученные результаты соответствуют цилиндрическим порам с концентрацией 10^{11} см⁻². Если предполагать, что для слоев SiO_2 более предпочтительна модель с глобулярной структурой, данные, приведенные на рис. 2.2, отражают распределение размеров горловин, образуемых касающимися глобулами

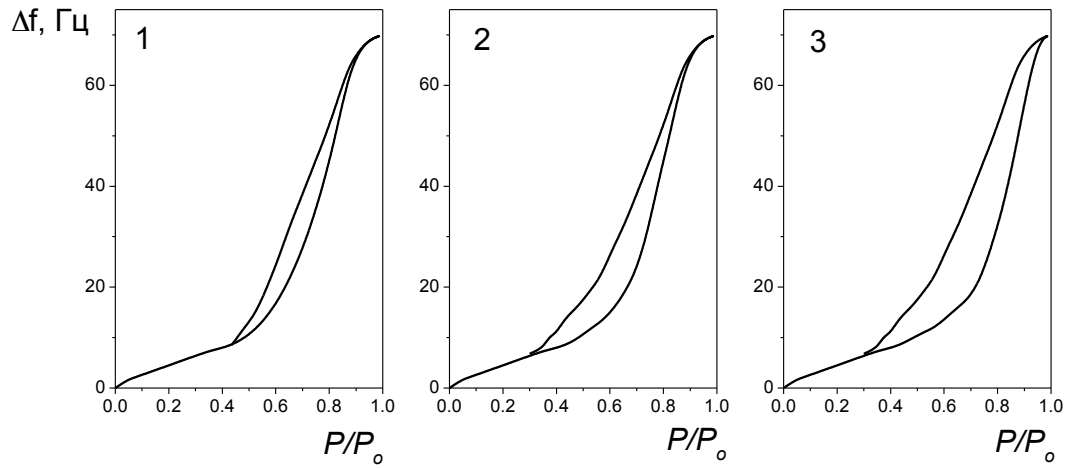


Рис. 2.4. Изотермы адсорбции-десорбции для: 1 - толуола, 2 - *n*-гептана, 3 – этилового спирта, на слоях диоксида кремния, полученного при низкотемпературном осаждении из газовой фазы [118].

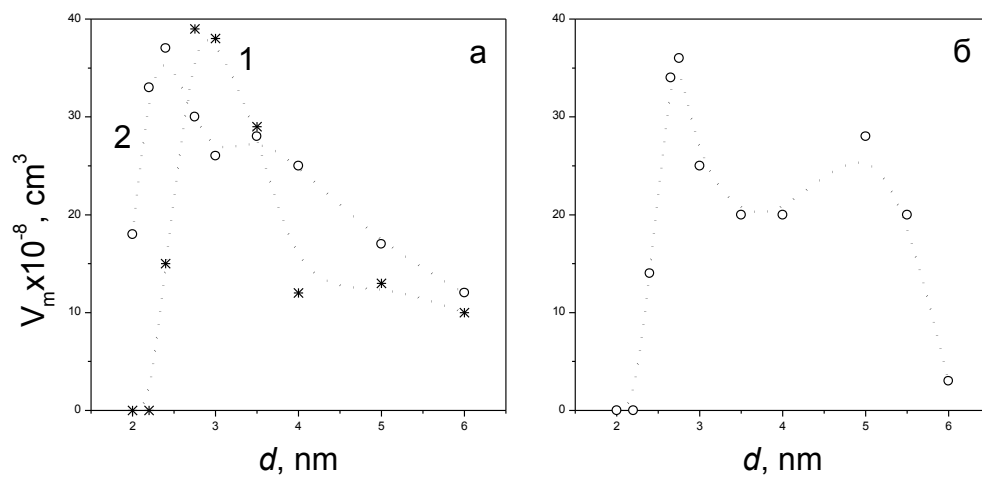


Рис. 2.5. Распределение мезопор по размерам, рассчитанное из экспериментальных изотерм десорбции, показанных на рис.4, (а-1) - толуола, (а-2) - *n*-гептана, (б) - этилового спирта [118].

[117]. Аналогичный смысл это распределение будет иметь в том случае, когда поры имеют "бутылкообразную" форму. Установление точной модели пор может быть основано на анализе адсорбционной ветви изотерм. Практическое применение данного метода при исследовании пористой структуры тонких слоев показано в работах [111, 113, 118, 119, 120].

2.1.3. Эллипсометрическая адсорбционная порометрия (новый метод)

В настоящее время в различных областях микроэлектроники стали использовать высокопористые материалы с ультранизкой диэлектрической постоянной ("low-k" диэлектрики). Такие диэлектрики в настоящее время получают различными методами, например, золь-гель технологией или свободнорадикальной полимеризацией [121, 162-163]. Все эти материалы имеют нано- и мезопоры, и независимо от способа получения этих слоев необходима их характеристика. Одна из важных характеристик пористых материалов - это распределение пор по размерам. Если пористый материал имеет открытые поры, то такую информацию можно получить с помощью адсорбционной порометрии.

Для того чтобы определить распределение пор, необходимо получить изотерму адсорбции-десорбции. Для этого необходимо подобрать подходящий газ-адсорбат и с высокой точностью определить объем (количество) адсорбированного газа при определенном давлении. Время напуска газа должно быть таким, чтобы успевало установиться равновесие между паром и жидкостью. Реально время процесса адсорбции - десорбции может составлять от 3 до 5 часов, что необходимо учитывать при записи изотермы.

Как было показано выше, в качестве адсорбата можно использовать пары растворителей, причем для слоев диоксида кремния неполярные растворители более предпочтительны. Из всех растворителей мы остановились на бензоле. Это связано еще и с тем, что бензол наиболее часто используется как адсорбат для определения удельной поверхности, и для него имеются необходимые справочные данные [44].

Определение количества адсорбата. При исследовании низкотемпературного SiO_2 мы использовали кварцевые микровесы, чувствительность которых составляла 10^{-8} г/Гц, однако такой метод непригоден при изучении готовых образцов на кремниевых шайбах. По этой причине мы исследовали возможность использования метода эллипсометрии для определения количества адсорбированного газа. Для этого мы проводили параллельно исследование одних и тех же пленок как на микровесах, так и на эллипсометре.

Эллипсометрические измерения проводились на высоковакуумной установке, которая позволяет проводить запись эллипсометрических углов Δ и Ψ в зависимости от давления паров толуола в камере. Автоматический эллипсометр имел рабочую длину волны 632.8 нм. Угол падения луча на образец меняли в пределах 50-75°. В результате проведенных экспериментов показано, что при адсорбции паров толуола на пористых материалах происходит изменение эллипсометрических углов. На рис. 2.6 показано, как меняются эллипсометрические углы Δ и Ψ при адсорбции (с увеличением давления) для материалов с различной пористостью. Здесь стрелками показано

направление изменения Δ и Ψ при изменении относительного давления от нуля к единице и от единицы к нулю. Начальная точка соответствует нулевому относительному давлению, конечная - относительному давлению, равному единице. Зависимость показана для угла падения луча 70°. Видно, что при пористости материала выше 70% изменение углов практически делает круг на зависимости Δ от Ψ . Для того чтобы интерпретировать данные, нами были проведены расчеты по нескольким разумным моделям, которые могли бы описать эксперимент. Наибольшее совпадение экспериментальной и расчетной кривых получилось для следующей модели: предполагалось, что толщина пленки (d) меняется незначительно (не более 10% и только для высокопористых материалов и при относительном давлении, близком к единице), а меняется в основном показатель преломления (n). Начальные и конечные параметры пленки (n и d) определялись из многоугловых измерений.

На рис. 2.7,а показано изменение рассчитанного из эллипсометрических данных количества адсорбированного вещества в зависимости от относительного давления, на этом же рисунке приведена изотерма адсорбции - десорбции, полученная с помощью кварцевых микровесов для одних и тех же слоев пористостью ~20%. Для наглядности все данные нормированы и приведены в относительных единицах.

Расчет распределения пор по размерам из полученных кривых возможен лишь при наличии информации о форме пор. Как было сказано выше, для большинства практических задач можно ограничиться оценкой эффективных размеров пор, считая, что поры цилиндрические. Найденное с помощью эллипсометрии распределение пор хорошо согласуется с распределением пор, полученным с помощью микровесов (см.

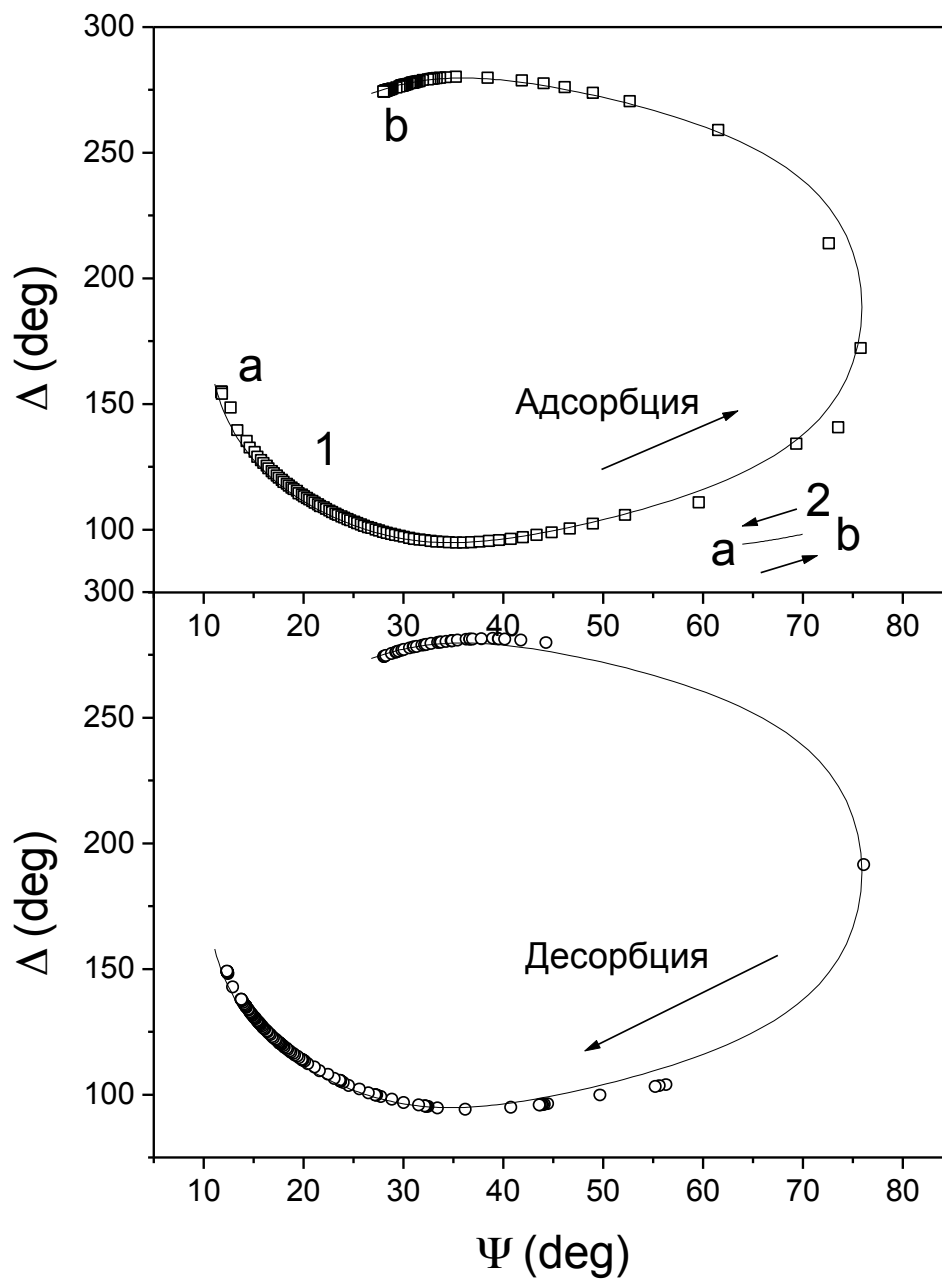


Рис. 2.6. (Δ - Ψ) диаграмма для пленок в процессе адсорбции-десорбции паров толуола. Точка (a) соответствует относительному давлению $P/P_0 = 0$, точка (b) соответствует $P/P_0 = 1$. Кривая 1 - для пленки ксерогеля с пористостью порядка 70%, кривая 2 - для пленки с пористостью 20% [175].

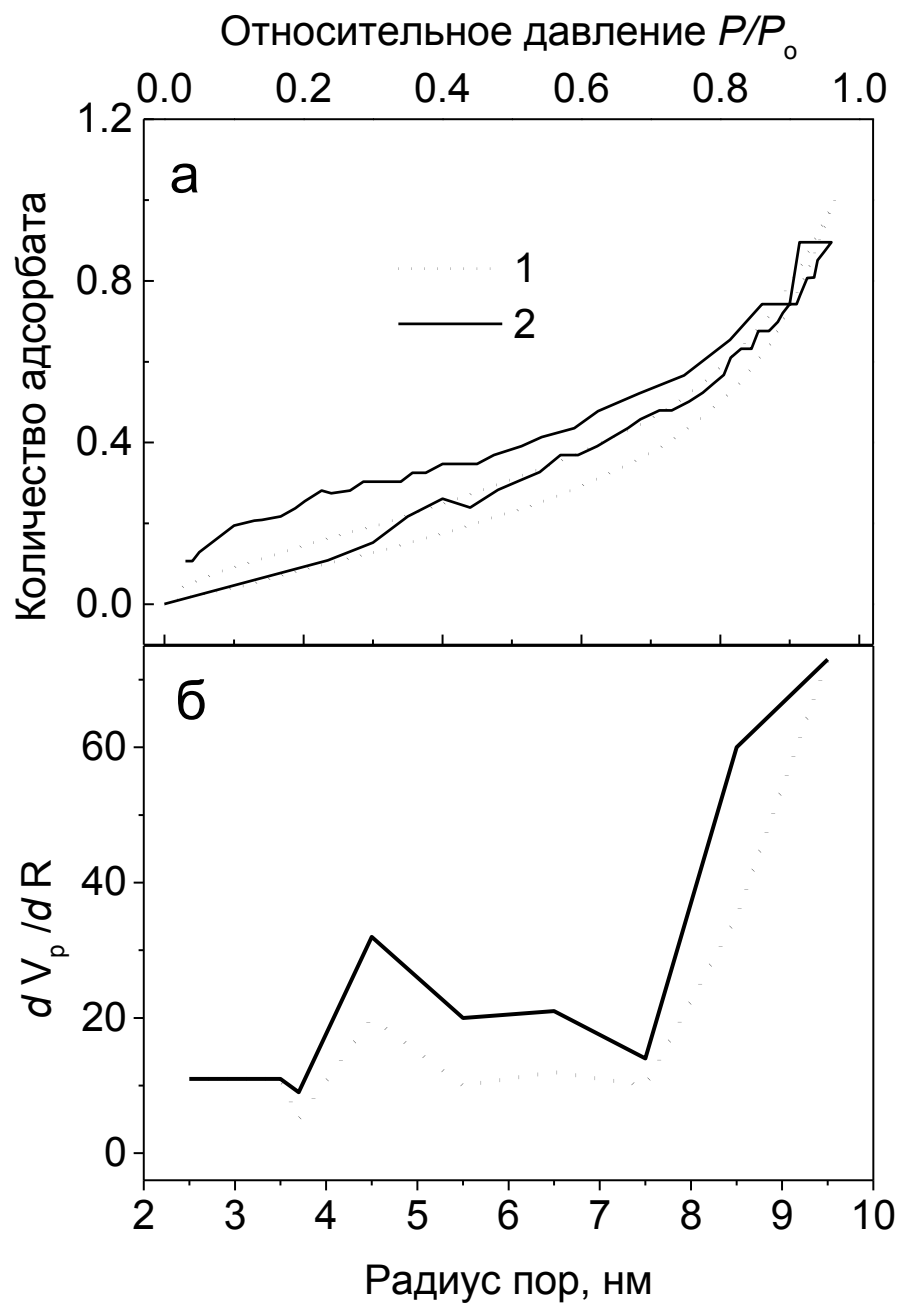


Рис. 2.7. Сравнение результатов, полученных с помощью кварцевых микровесов (1) и эллипсометра (2). (а) - изотерма адсорбции-десорбции и (б) - распределение пор по размерам для низкотемпературного SiO_2 [175].

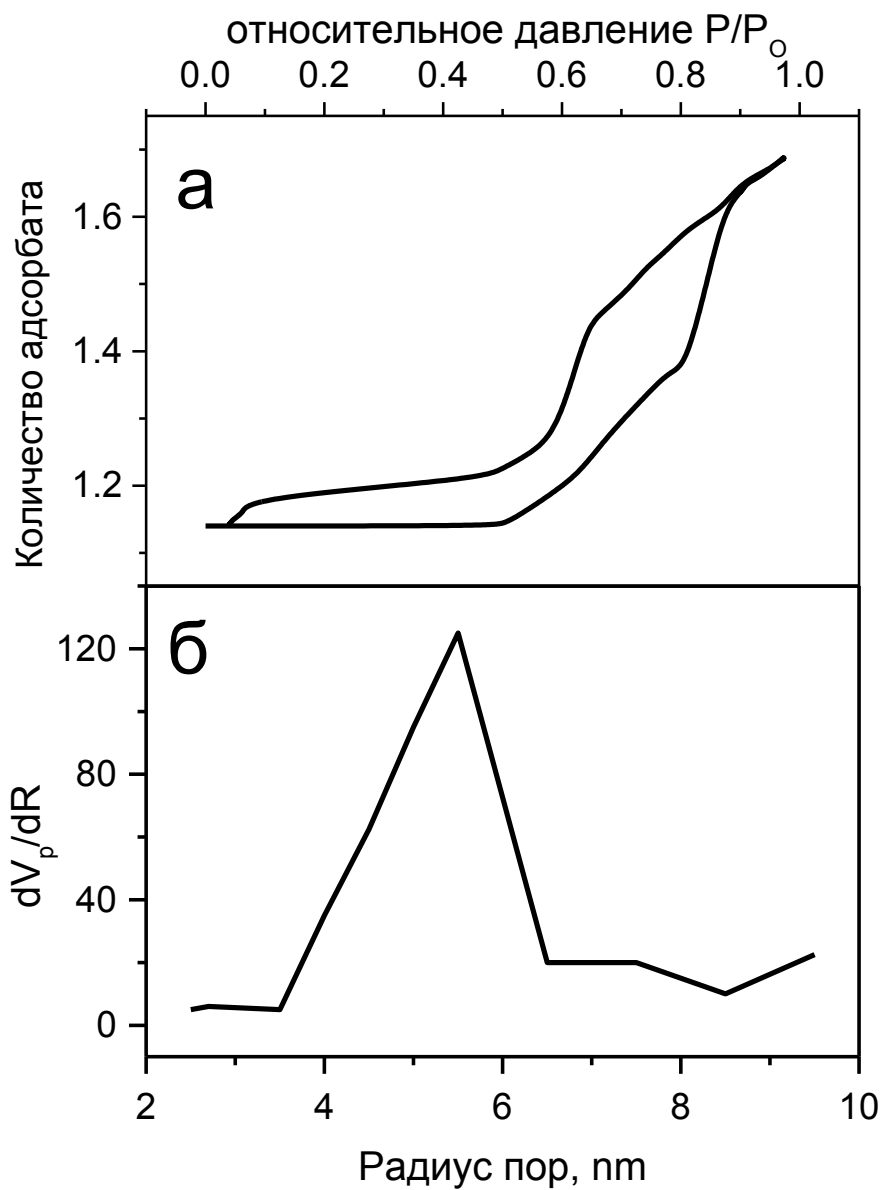


Рис. 2.8. а) Изотерма адсорбции-десорбции, полученная из эллипсометрических измерений для ксерогеля, пористость которого 70%.

б) Распределение пор по размерам, рассчитаное из эллипсометрических измерений для ксерогеля, пористость которого 70% [175].

рис. 2.7,б, где показано распределение пор для материала общей пористостью 20%). Из приведенных данных видно, что распределение пор, полученное с помощью эллипсометра, дает несколько завышенное значение, однако проведенные многочисленные измерения показали, что эта величина не превысила 10%. На рис. 2.8 показано распределение пор для материала с общей пористостью ~ 70%.

Практическое применение эллипсометрической адсорбционной порометрии при исследовании диэлектриков с низкой диэлектрической постоянной (с пористостью до 70 %) описано в работах [120, 121].

Таким образом, с помощью эллипсометрии можно определять распределение пор по размерам при условии, что материал прозрачный и не имеет поглощения в диапазоне используемого лазера. Так, на настоящий момент пока не решена задача для пористого кремния, где имеется поглощение в материале, что существенно усложняет интерпретацию полученных результатов.

Особенности эллипсометрической адсорбционной порометрии.

Предложенная нами эллипсометрическая адсорбционная порометрия (ЭАП) в настоящее время является новым мощным неразрушающим локальным методом определения пористости и распределения пор по размерам в тонких слоях для разнообразных приложений, в том числе и в современной микроэлектронике. Этот метод оказался очень полезным для исследования нового поколения пористых диэлектриков с малой диэлектрической проницаемостью.

Как говорилось выше, основная идея ЭАП состоит в получении изотермы адсорбции (ИА) из эллипсометрических измерений. Эллипсометрия позволяет получать сведения об оптических свойствах тонких пленок на поверхности пластин, и для получения ИА необходимо знать связь состава этих пленок с их оптическими свойствами. Рассмотрим более подробно методику расчетов изотерм адсорбции.

Методика расчётов. Связь оптических свойств любого материала с его составом можно описать хорошо известной формулой Лорентц - Лоренца, связывающей поляризуемость вещества и его показатель преломления:

$$B = \sum_i N_i \alpha_i = \frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.7)$$

где B - поляризуемость единицы объёма; N_i и α_i - число молекул в единице объёма и поляризуемость одной молекулы типа i ; n - показатель преломления.

Эта же формула позволяет вычислить плотность пористых слоёв по их показателю преломления, если известен показатель преломления для такого же плотного материала. Если n_b - показатель преломления плотного материала (B_b - его поляризуемость), n_p - показатель преломления пористой плёнки (B_p - поляризуемость пористого материала плёнки), тогда полный объём пор можно записать как

$$V = 1 - \frac{B_p}{B_b} = 1 - \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \cdot \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \quad (2.8)$$

Для прозрачных (не поглощающих свет) слоёв, которые рассматриваются в этой главе, эллипсометрия позволяет измерить толщину слоя d и его показатель преломления n . При адсорбции может меняться как n , так и d , и мы можем определить объём адсорбата таким образом:

$$V_{\text{ads}} = \frac{V_m}{\alpha_{\text{ads}}} (B_1 d_1 - B_0 d_0) \quad (2.9)$$

где V_{ads} - объём жидкого адсорбата в порах; B_0 и B_1 - поляризуемость до и после адсорбции; V_m - объём одной молекулы адсорбата; α_{ads} - поляризуемость одной молекулы адсорбата; d_0 и d_1 - толщина слоя до и после адсорбции; n_0 и n_1 - показатель преломления до и после адсорбции.

Исходными данными для определения ИА являются записанные на автоматическом эллипсометре изменения Ψ и Δ при изменении давления адсорбата в вакуумной камере. Если рассчитывать изменения показателя преломления n и толщины пленки d прямо из этих данных, получаются некорректные результаты, что связано с чрезвычайно высокой чувствительностью расчетных значений n и d к ошибкам Ψ и Δ в области толщин, близких к периоду. Поэтому ИА из этих данных получалась следующим образом: в этих же координатах строилась теоретическая зависимость для слоя постоянной толщины с изменяющимся показателем преломления. Затем для каждой точки экспериментальной кривой определялся показатель преломления в ближайшей точке расчетной кривой, а изменения этого показателя преломления и определяют адсорбцию. Чтобы перейти к количеству адсорбата, превращаем показатели преломления в поляризуемости по формуле Лорентц – Лоренца (2.7) и вычисляем объём адсорбата по уравнению (2.9).

Определив объём адсорбированного вещества при различных давлениях, мы получаем ИА в виде зависимости объёма адсорбата от относительного давления. Из ИА мы

можем определить пористость слоя по величине адсорбции при давлении, равном давлению насыщенных паров, когда можно считать все поры полностью заполненными.

Из полученной ИА мы получаем распределение пор по размерам, используя уравнение Кельвина, связывающее равновесное давление над вогнутым мениском жидкости с кривизной этого мениска.

При расчётах распределения пор по размерам предполагалось, что все поры, мениск над которыми имеет кривизну больше критической ($r < r_m$), заполнены адсорбатом, а в остальных порах на стенках есть слой адсорбата, толщина которого определяется модифицированным уравнением Брунауэра-Эметта-Теллера:

$$T = \frac{d_0 C \cdot K \cdot (P/P_0)}{[1 - K(P/P_0)][1 + K(C-1)(P/P_0)]} \quad (2.10)$$

Здесь T - толщина адсорбированного слоя, d_0 - толщина монослоя адсорбата, C - константа БЭТ, K - постоянная величина, выбираемая так, чтобы при $P = P_0$ величина T была не более 5 - 6 монослоёв.

Расчёт проводился для модели цилиндрических пор и для относительных давлений менее $0.9P_0$, чтобы исключить влияние конденсации адсорбата на поверхности образца.

2.1.4. Расчет распределения микропор по размерам с использованием эллипсометрии.

Пирс Уайли Смит и независимо М.М. Дубинин постулировали в 1947 г., что адсорбция в микропорах - это не покрытие поверхности, а их объемное заполнение. Таким образом, плато на изотермах 1 типа соответствует заполнению пор адсорбатом, см. Рис. 2.2. Синг [44] показал, что изостерическая теплота адсорбции, вычисленная из изотерм адсорбции, для пористых веществ выше, чем для непористых. Увеличение теплоты адсорбции в очень тонких порах можно объяснить перекрыванием силового поля противоположащих стенок пор.

Основа теории физической адсорбции паров в микропорах – теория объёмного заполнения пор – была разработана Дубининым для углеродистых адсорбентов с практически однородными микропористыми структурами. Для таких адсорбентов термическое уравнение адсорбции имеет вид [122]

$$\omega = \omega_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right] \quad n=2 \quad E=\beta \cdot E_0 \quad A=RT \ln(P_0/P)$$

Здесь ω - величина адсорбции для единицы массы адсорбента, ω_0 – предельная величина адсорбции, E_0 – характеристическая энергия адсорбции для стандартного пара, β - коэффициент подобия.

На основе экспериментальных данных по адсорбции и малоугловому рентгеновскому рассеиванию была установлена связь между характеристической энергией адсорбции и радиусами инерции микропор, характеризующими их линейные размеры [123]. В случае углеродных материалов значение E дает среднее значение поры шириной L

$$L \text{ (nm)} = 10.8 / (E_0 \text{ (kJ mol}^{-1}) - 11.4) \quad (2.11)$$

Это уравнение Дубинина-Стёкли. Дубинин и Радушкевич сделали предположение, что распределение пор по размерам описывается Гауссовой зависимостью. Уравнение Дубинина-Радушкевича может быть полезным для описания однородных пористых структур. Несколько позднее [124] Дубининым и Радушкевичем была сделана попытка обобщения уравнения на неоднородные микропористые структуры при допущении нормального распределения объёма микропор по параметру V уравнения Дубинина-Радушкевича. Это уравнение известно как уравнение Дубинина-Радушкевича-Стёкли.

Хотя уравнение Дубинина-Радушкевича является полезным для исследования микропористых структур углеродистых материалов, для фундаментального понимания механизма адсорбции в микропорах этого уравнения недостаточно. В настоящее время развиваются новые подходы к расчетам распределения микропор по размерам [125-130].

Форма изотермы адсорбции, расчет адсорбционного потенциала.

Адсорбция в микропористых адсорбентах имеет ряд особенностей, одна из которых – крутой подъем в начальной части изотермы. Большая крутизна обусловлена высоким адсорбционным потенциалом в порах. В общем случае крутизну можно записать как

$$K = \frac{\partial a}{\partial p} = (a_1 - a_2) \cdot \frac{A}{\partial p}$$

где A есть удельная поверхность. В микропорах адсорбционный потенциал зависит не только от природы адсорбата и адсорбента, но и от геометрии пор – их формы и размера. Повышение адсорбционного потенциала происходит из-за наложения потенциального поля близко расположенных стенок пор. Это повышение можно теоретически рассчитать, если учесть не одностороннее влияние силового поля твердого тела, а суммарное воздействие на молекулу силового поля стенок поры, принимая аддитивность дисперсионного потенциала. Наиболее простые расчеты для цилиндрической поры были выполнены в работе [131]. В

дальнейшем в работах [132-137] были произведены расчеты потенциала для щели и цилиндра, высверленного в сплошном твердом теле.

Модели и расчеты потенциала взаимодействия адсорбированной молекулы в поре.

При расчетах в основном рассматриваются две модели поры: плоская (щелевая) и цилиндрическая. Для плоской поры потенциал взаимодействия ε_0 для одной адсорбированной молекулы на расстоянии Z от атома поверхностного слоя может быть записан как:

$$\varepsilon(Z) = K\varepsilon^* \left[-\left(\frac{\sigma}{Z}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{Z}\right)^{10} \right]$$

где ε^* есть минимум потенциальной энергии. В работе [138] вывели для K и σ следующие соотношения:

$$K = \left(\frac{n}{n-m}\right) \cdot \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n+m}}$$

$$\sigma = \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{n-m}} \cdot d_0 \quad (2.12)$$

Параметры n и m - это порядок дисперсии и отталкивательные члены (соответственно равны 4 и 10), d - среднее арифметическое значение диаметров атомов адсорбента и адсорбата.

Если расстояние между двумя плоскостями равно L , то потенциал одной адсорбированной молекулы между двумя плоскостями есть:

$$\varepsilon(Z) = K\varepsilon^* \left[-\left(\frac{a}{Z}\right)^4 + \left(\frac{a}{Z}\right)^{10} - \left(\frac{a}{L-Z}\right)^4 + \left(\frac{a}{L-Z}\right)^{10} \right] \quad (2.13)$$

В случае, если происходит наполнение поры, нужно учитывать взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат-адсорбент. Уокер [139] выразил потенциальную энергию, с учетом этих двух взаимодействий, через дисперсионные константы и плотность адсорбата и адсорбента на единицу площади. Этот потенциальный минимум имеет такой вид:

$$\varepsilon^* = \frac{3}{10} \cdot \frac{N_A A_{A-A} + N_E A_{EA}}{d_0^4}$$

где дисперсионные константы могут быть выражены согласно формализму Кирвуда-Мюллера:

$$A_{E-A} = \frac{6Mc^2\alpha_E\alpha_A}{\left(\frac{\alpha_E}{\chi_E}\right) + \left(\frac{\alpha_A}{\chi_A}\right)} \quad A_{A-A} = \frac{3Mc\alpha_A\chi_A}{2}$$

Используя уравнение 2.12, чтобы выразить d , и делая подстановку в уравнение 2.13, получаем выражение для минимума потенциальной энергии:

$$\varepsilon(Z) = \frac{N_A A_{A-A} + N_E A_{E-A}}{2\sigma^4} \left[-\left(\frac{a}{Z}\right)^4 + \left(\frac{a}{Z}\right)^{10} - \left(\frac{a}{L-Z}\right)^4 + \left(\frac{a}{L-Z}\right)^{10} \right]$$

Если энергия адсорбции берется как удельная энергия взаимодействия между слоями, то тогда энергетический баланс можно записать как

$$RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \equiv N_{AV} \frac{\int_{d_0}^{L-d_0} \varepsilon(Z) dZ}{(L-d_0) - d_0}$$

Подставляя в это уравнение выражение для энергии и интегрируя, получаем уравнение для щелеподобной геометрии [140]:

$$RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = N_{AV} \cdot \frac{N_A A_{A-A} + N_E A_{E-A}}{\sigma^4 (L - 2d_0)} \times \left[-\frac{\sigma^4}{3(L-d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(L-d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3d_0^3} + \frac{\sigma^{10}}{9d_0^9} \right] \quad (2-14)$$

Аналогично получается уравнение для цилиндрической модели:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{3\pi \cdot N_{AV} \cdot (N_A A_{A-A} + N_E A_{E-A})}{4 RT d_0} \times \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{1}{k+1} \left(1 - \frac{d_0}{r_p}\right)^{2k} \left\{ \frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{d_0}{r_p}\right)^{10} - \beta_k \left(\frac{d_0}{r_p}\right)^4 \right\} \right] \quad (2-15)$$

Эти уравнения, подобно уравнению Кельвина, связывают относительное давление и размер поры.

2.1.5. Экспериментальная проверка расчетного метода.

Для измерений мы использовали пористые диэлектрические пленки с малой диэлектрической проницаемостью фирмы Zirkon™ LK. Для получения различной пористой

структуры брались слои с различной концентрацией поперечно-сшитого полимерного порогена, объемные соотношения пороген : матрица органосилсесквиоксанового полимера были следующие 1:99; 5:95; 10:90; 20:80; 30:70 (т.е. 1, 5, 10, 20 и 30 % порогена, соответственно). Более подробно эти слои описаны в [141].

Исходные слои сначала исследовали при помощи ручного эллипсометра на пяти углах падения. Было показано, что исследуемые слои непоглощающие и достаточно однородные. Из оптических свойств пленок, определенных из многоугловых измерений, была рассчитана пористость по уравнению Клаузиуса-Моссотти в предположении, что $n_b=1.46$. Эти данные приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Общая пористость и размер пор, определенные численным методом (описанным выше) и методом Дубинина-Радушкевича.

Образец	Пористость %	Размер щелевой поры (нм)	Размер цилиндрической поры (нм)	Дубинин-Радушкевич
1%	21.8	0.436	0.51	0.66
5%	27.4	0.547	0.607	0.54
10%	34.5	0.574	0.63	0.77
20%	36.8	0.590	0.657	0.77
30%	37.2	0.630	0.66	0.77

Для определения общей пористости и распределения мезопор по размерам в качестве адсорбата использовался толуол. Из полученных изотерм адсорбции было найдено распределение мезопор по размерам, которое показано на рис. 2.9. Распределение пор

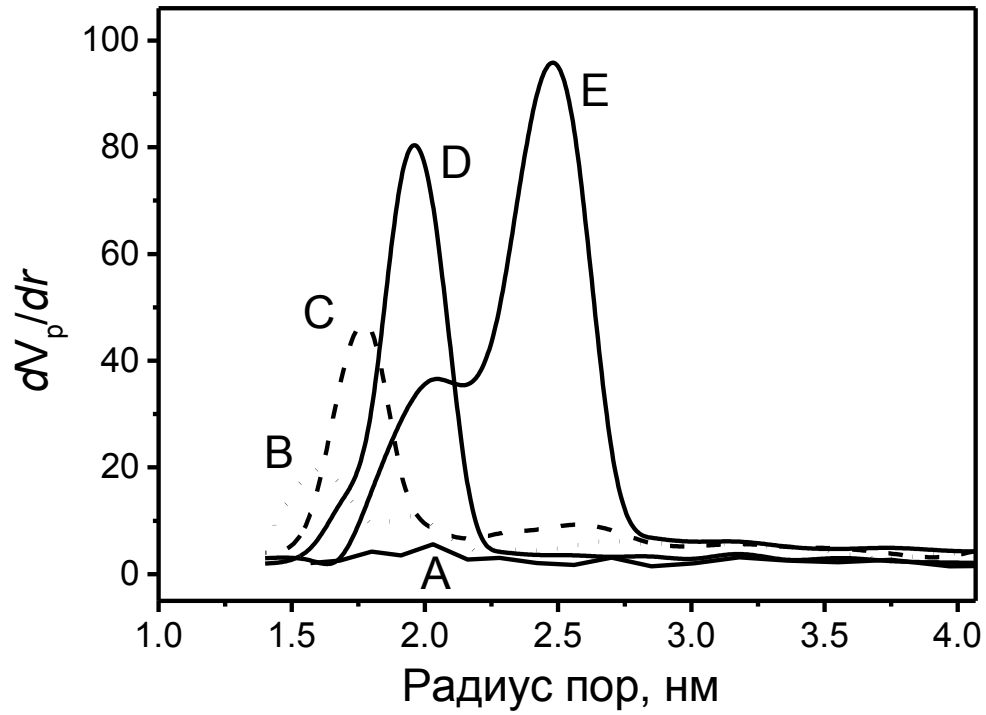


Рис. 2.9. Распределение мезопор по размерам для пленок пяти типов.
Концентрация порогена: А –1%, В –5%, С –10%, D –20%, Е –30% [273].

рассчитывали, используя уравнение Кельвина; при расчетах предполагалось, что все поры, мениск над которыми имеет кривизну больше критической, заполнены адсорбатом, а в остальных порах на стенках есть слой адсорбата, толщину которого можно определить, используя уравнение БЭТ. Расчет проводили в предположении, что поры цилиндрические. При адсорбции наблюдается значительное изменение эллипсометрических углов, что позволяет рассчитывать ИА с хорошей точностью. При повторении процесса адсорбции-десорбции весь ход кривых и гистерезис повторяются, то есть процесс является обратимым.

Значения пористости, полученные из показателя преломления и из ИА, несколько различны. Это иллюстрируется графиком, показанным на рис. 2.10. Такое различие возможно в случае, если при получении пленки образуются поры, не имеющие выхода на поверхность (недоступные для адсорбции газов).

Для исследования микропористой структуры пленки необходимо более детально по давлению измерить начальный участок ИА. В качестве адсорбата здесь использовали пентан. ИА показаны на рис. 2.11. Распределение микропор рассчитывали по процедуре, описанной выше (расчетный метод). Вначале для используемых адсорбата и адсорбента по уравнениям 2.14 и 2.15 были рассчитаны кривые зависимостей относительного давления от размера пор для щелевой и цилиндрической поры (рис.2.12). Исходя из этой зависимости, по ИА (рис.2.11) строилось распределение пор. На рис.13 a-d показано распределение пор для щелевой и цилиндрической моделей, для образцов 1%, 5%, 10%, 30%. Из этих графиков видно, что с увеличением концентрации порогена происходит увеличение размера пор. Также видно, что уменьшается различие между моделями. Для сравнения были сделаны расчеты по методу Дубинина. Линейная форма изотермы адсорбции имеет вид:

$\lg a = \lg a_0 - 0.434B(T/\beta)^2 [\lg P_0/P]^2$, и позволяет найти обе константы, a_0 – полную адсорбционную емкость и B – структурную константу. На рис. 14 a-d показаны графики линейной формы изотермы адсорбции для пяти типов образцов. На оси абсцисс вместо величин $(P_0/P)^2$ отложены значения дифференциальной мольной работы адсорбции $A^2 = [RT \ln P_0/P]^2$. По наклону определяли величину B . Характеристическая энергия адсорбции ϵ_0 для стандартного пара бензола связана с константой B соотношением: $\epsilon_0 = 4.574\sqrt{1/B}$. В своих оценках мы использовали это выражение. Используя уравнение (2.11), определяли средний размер пор L , размеры пор приведены в таблице 2.1.

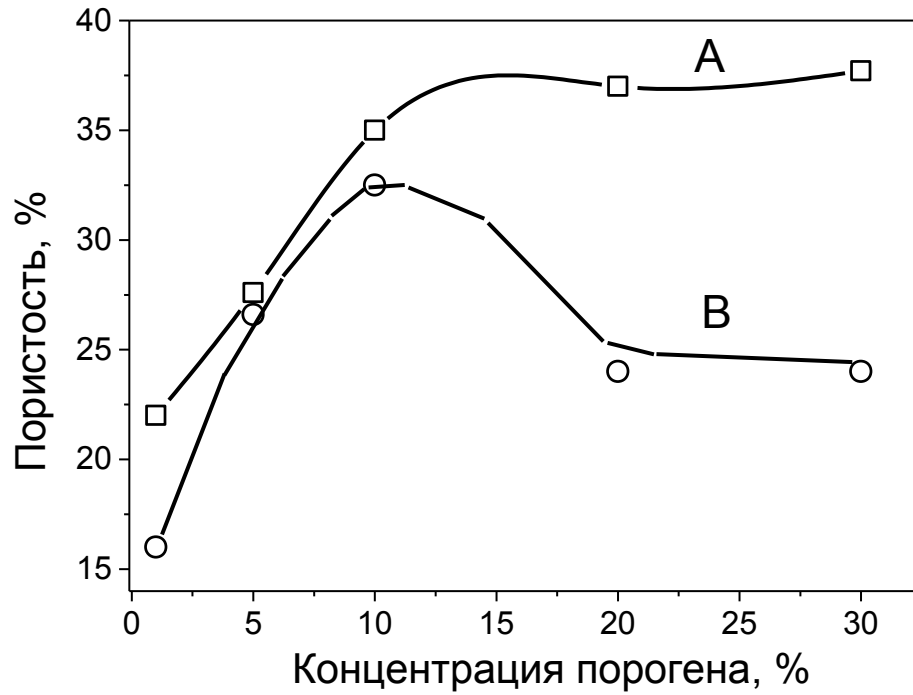


Рис. 2.10. Зависимость общей пористости от концентрации порогена:
А – кривая, полученная из многоугловых измерений и рассчитанная по уравнению Клаузиуса-Моссотти.
В – кривая, полученная из изотерм адсорбции [273].

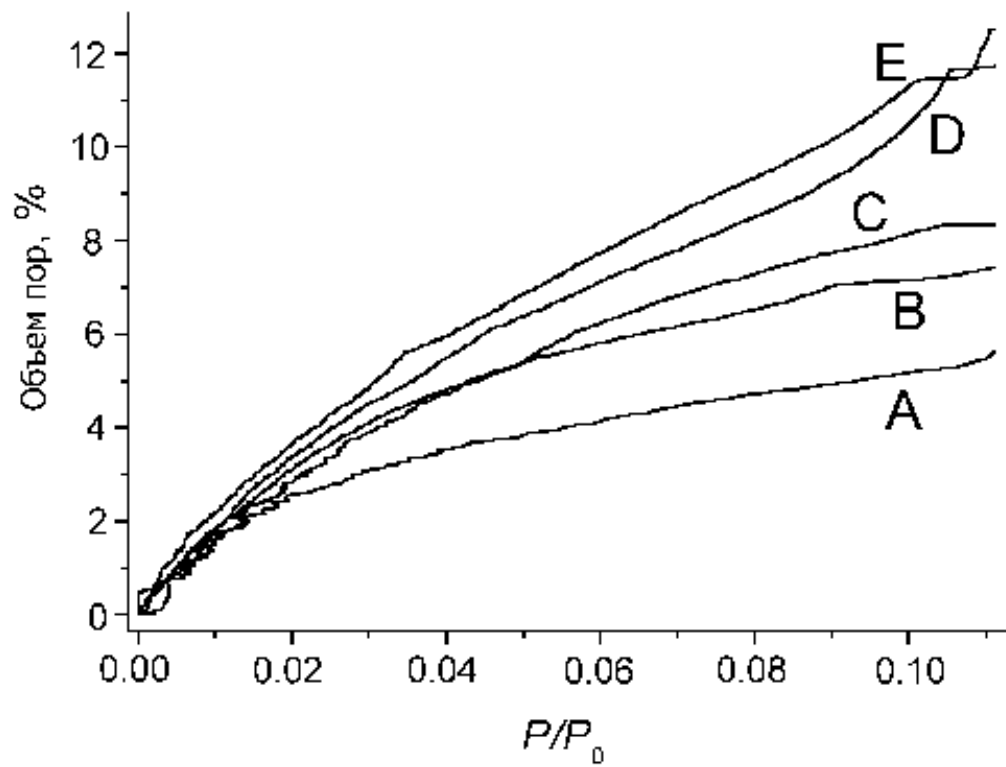


Рис. 2.11. Начальные участки изотерм адсорбции для пленок 5 типов, концентрация порогена: А –1%, В –5%, С –10%, D –20%, Е –30% [273].

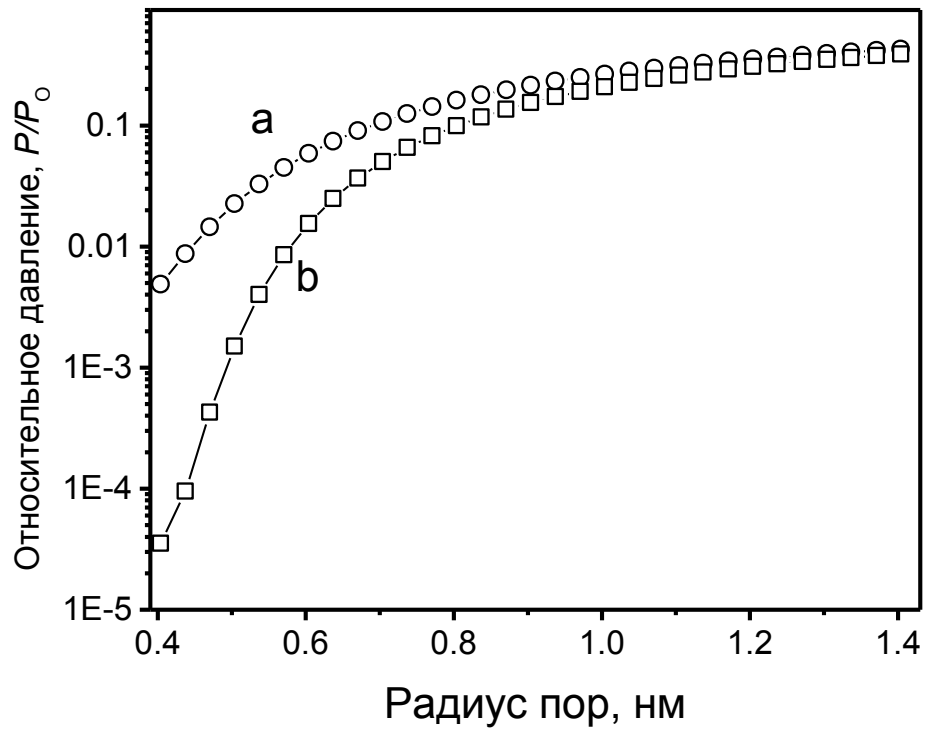


Рис. 2.12. Расчетные кривые зависимости относительного давления от размера пор. Кривые получены по уравнениям 2.14 и 2.15, а – щелевая модель, б – цилиндрическая модель [273].

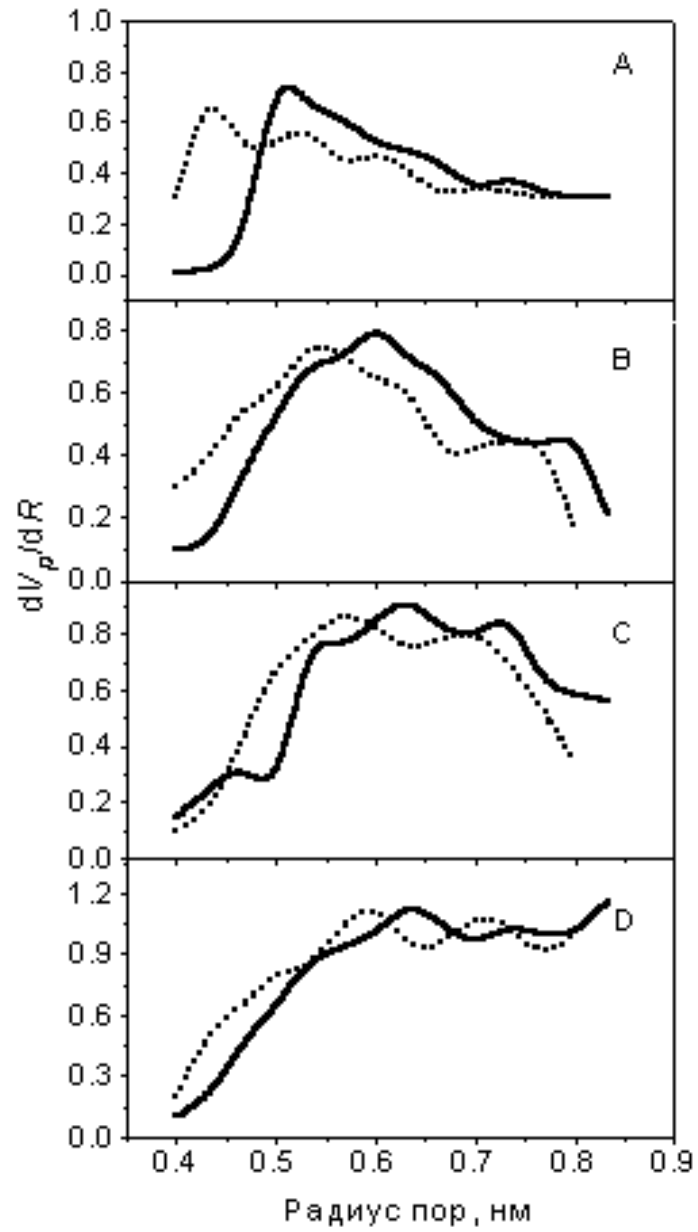


Рис. 2.13. Распределение пор по размерам с использованием двух типов моделей. Концентрация порогена: А –1%, В –5%, С –10%, D –20% [273].

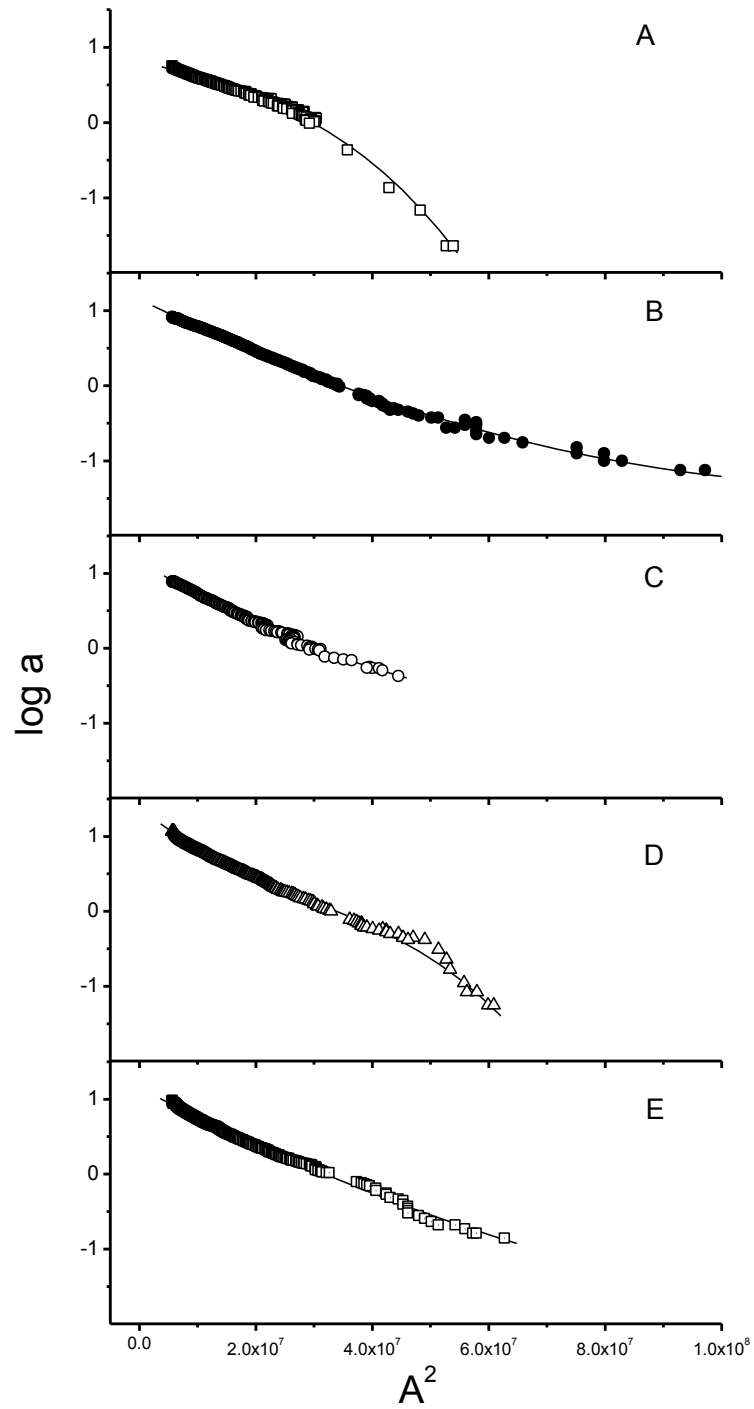


Рис. 2.14. Линейные формы изотермы адсорбции. Концентрация порогена: А –1%, В –5%, С –10%, D –20%, E –30% [273].

Размеры пор, полученные по методу Дубинина-Радушкевича, несколько больше размеров, полученных для моделей щели и цилиндра.

Надо отметить, что эти пленки неоднородные и имеют микропоры различного размера, поэтому интервал выполнимости линейной формы уравнения адсорбции невелик, и точности определения величины V может оказаться недостаточно для получения достоверных данных по этому методу. Некоторая неопределенность, правда, еще есть в определении размера пор по методу Дубинина-Радушкевича, так как здесь в уравнении (2.11) величина K может меняться от 12 до 14 кДж. Тем не менее, эти результаты дают представление об E_0 и о среднем размере пор. Полученные данные по распределению пор по размерам показывают, что слои имеют поры в широком диапазоне размеров; щелевая модель лучше согласуется с результатами, полученными по уравнению Дубинина-Радушкевича, чем цилиндрическая. Из распределений микропор по размерам, показанных на рис. 2.13, видно, что форма распределения не является симметричной. Метод Дубинина даже в случае неоднородных пористых структур предполагает, что распределение имеет вид кривой Гаусса. Расчетный метод позволяет получить более полную информацию о форме распределения микропор по размерам. Также по расчетному методу видно, что с увеличением концентрации порогена увеличивается средний размер пор, в то время как по методу Дубинина-Радушкевича этого сказать нельзя.

Таким образом, разработанный нами метод эллипсометрической адсорбционной порометрии дает возможность быстро и без разрушения образца анализировать концентрацию микро- и мезопор, их характерные размеры и распределение по размерам. Показано, что метод может быть применен также для исследования пленок с микропористой структурой. В следующих главах будет показано использование этого метода для исследования пористой структуры тонких твердых пленок, полученных разными способами, и для установления основных закономерностей формирования пористой структуры этих пленок.

2.2. Закономерности формирования пористой структуры.

Адсорбционная способность тонких пленок определяется поверхностной концентрацией центров, доступных для адсорбции необходимых газообразных веществ. Мы исходили из того факта, что необходимо иметь пленки с высокой пористостью и большой удельной поверхностью, т.к. именно такие пленки можно использовать в качестве пористого каркаса для введения различных поверхностных функциональных групп или применять в качестве материала для оптического сенсора, зная пористую структуру пленки (распределение пор по размерам). Поэтому нас интересовало получение пористого материала в виде тонкой пленки, и мы исследовали закономерности формирования пористой структуры тонких пленок. Именно к получению пористого материала мы стремились как при осаждении пленок из газовой фазы, так и при применении других методов - золь-гель, напыление в вакууме, способ Ленгмюра-Блоджетт.

2.2.1. Формирование пористой структуры при осаждении из газовой фазы.

Известно, что понижение температуры осаждения диэлектрических слоев диоксида кремния при окислении моносилана кислородом при низких температурах ($100 \div 400^{\circ}\text{C}$) приводит к изменению состава и структуры получаемых слоев. При этом изменяются их диэлектрические свойства, резко возрастает проводимость и вероятность пробоя. Такое поведение обычно связывают с увеличением количества образующихся в слоях пор, которые заполняются адсорбированной водой [111, 142]. Однако до момента начала настоящей работы не было ясного представления о том, какие изменения в механизме многостадийного гетерофазного процесса окисления моносилана приводят к изменению структуры и свойств слоев диоксида кремния при понижении температуры осаждения.

Рассмотрим закономерности формирования пористой структуры тонких пленок на примере диоксида кремния, полученного осаждением из газовой фазы.

Первые исследования пористой структуры тонких слоев диоксида кремния методом адсорбционной порометрии были сделаны нами в работах [111, 112]. Исследовались слои, полученные окислением моносилана кислородом при температурах ниже 300°C . Для изучения пористой структуры слоев использовался метод адсорбционной порометрии, разработанный нами [118] и описанный в разделе 2.1. Было показано, что в таких слоях формируются мезопоры радиусом от 3 до 7 нм, и их концентрация увеличивается с

понижением температуры осаждения. Общий объем пор может достигать 15 – 18 % от объема пленки.

На рис. 2.15 показана зависимость относительного объема открытых пор $\alpha = V_{\text{пор}}/V_{\text{пленки}}$ для пленки SiO₂ толщиной 200 нм от температуры синтеза с добавками и без добавок аммиака. У пленок второго типа (с NH₃) количество открытых пор существенно меньше.

У пленок, синтезированных при одной и той же температуре, зависимость относительного объема открытых пор от толщины пленки имеет вид кривой с насыщением. Хотя величина α зависит от условий синтеза, насыщение наступает всегда при толщине пленки 60-80 нм (см. рис. 2.15). Поэтому эта величина характеризует среднюю длину пор.

Было проведено детальное исследование влияния концентрации исходных реагентов и температуры осаждения на пористую структуру слоев с целью установления основных закономерностей образования мезопор и причин высокой пористости низкотемпературных слоев. Слои диоксида кремния получались окислением моносилана кислородом в проточном изотермическом реакторе. Отношение поверхности реактора к его объему (S/V) в зоне осаждения составляло 2.2÷2.4 см⁻¹. Осаждение проводили в диапазоне температур 150 - 250⁰С при соотношении концентраций [O₂]/[SiH₄] = 1÷2 и давлениях газовой смеси от 66.7 до 160.0 Па. Указанный диапазон давлений ограничен тем, что в этих условиях при давлениях ниже 66.7 Па пленки не растут, а при давлениях выше 160.0 Па в зоне осаждения выпадает мелкодисперсный порошок (аэросил). Задание и контроль скоростей газовых потоков, а также задание давления и его измерение обеспечивались с точностью ±2%. В качестве исходных реагентов использовались электролитический кислород из баллона и моносилан, содержащий < 1% примесей.

Эксперименты проводились следующим образом. Исследуемые пленки наносились на поверхность кварцевого резонатора и одновременно на полированные кремниевые пластины для контроля толщины пленок с помощью эллипсометра. Пластина резонатора с нанесенной пленкой устанавливалась в вакуумной камере, которую откачивали в течение 1÷2 часов форвакуумным насосом, чтобы удалить из пор сконденсированную воду. Затем через натекаль в камеру напускали пары толуола, контролируя давление мембранным датчиком. Скорость напуска и откачки паров толуола

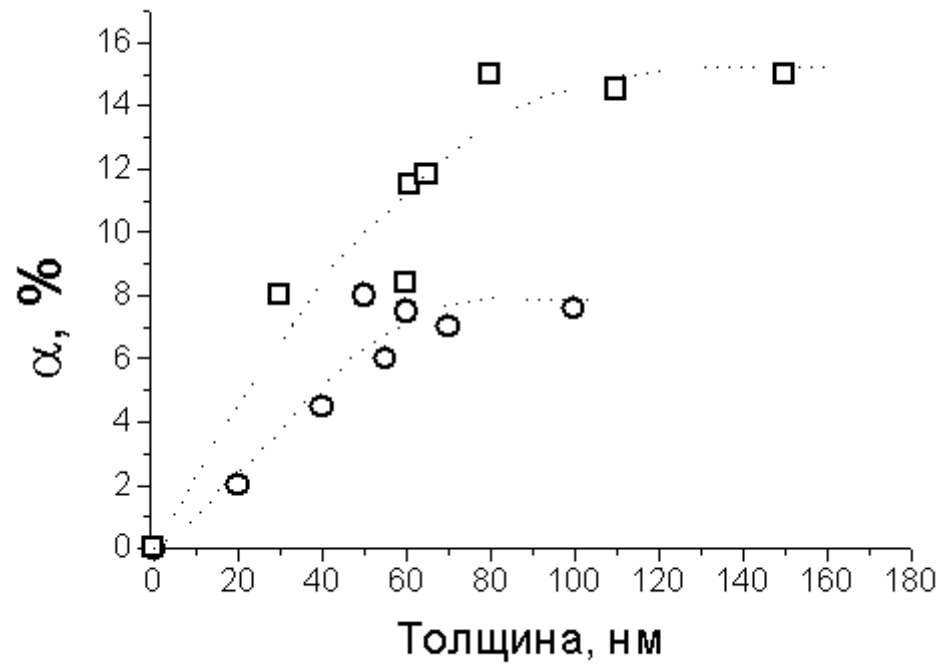


Рис. 2.15. Зависимость относительного объема открытых пор α от толщины пленок диоксида кремния: \square - пленки, синтезированные без добавок, \circ - с добавками аммиака при температуре 150 °C [111].

выбирали такой, чтобы успевало установиться адсорбционное равновесие. Измерения проводились при температуре 20⁰С. Из адсорбционно-десорбционных кривых определяли общий объем пор и распределение пор по размерам, считая поры цилиндрическими. Обработку изотерм адсорбции проводили методом Робертса (см. раздел 2.1).

В работе исследовались пленки толщиной от 50 до 550 нм. Следует иметь в виду, что в слоях диоксида кремния, получаемых окислением моносилана кислородом при температурах ниже 300⁰С, глубина открытых пор, доступных для адсорбции толуола, составляет 60÷100 нм [111]. В слоях толщиной более 100 нм адсорбат не проникает на всю глубину пленки. Это означает, что при исследовании этим методом слоев SiO₂ толщиной более 100 нм мы получаем информацию только о верхнем (наружном) слое пленки и, соответственно, можем изучать пористую структуру только этого слоя.

На рис. 2.16 показано, как меняется величина относительного объема открытых пор $\alpha = V_{\text{пор}}/S_{\text{пл}}$ ($V_{\text{пор}}$ - общий объем открытых пор, $S_{\text{пл}}$ - геометрическая площадь пленки) по мере увеличения толщины пленки (d) при разных температурах синтеза и при разных давлениях газовой смеси моносилана с кислородом. Видно, что на начальных участках кривых, до толщин ~100 нм, при всех температурах α растет симбатно с толщиной пленки. При дальнейшем увеличении толщины пленок характер изменения величины α определяется температурой синтеза.

При 150⁰С (рис. 2.16, кривая 1), начиная с толщины слоя ~100 нм и, по крайней мере, до толщины ~550 нм, наблюдается медленный монотонный рост α . Здесь приведены результаты, полученные на пленках, синтезированных при трех разных давлениях (66.7; 106.6; 160.0 Па). Видно, что давление газовой смеси практически не влияет на вид зависимости α от d . Такое увеличение общего объема открытых пор может быть связано либо с увеличением длины пор, либо с тем, что наружный слой пленки становится менее плотным.

При 200⁰С (рис. 2.16, кривые 2а и 2б) изменение величины α с ростом толщины пленок имеет более сложный характер. Сначала, как и при более низких температурах, объем открытых пор возрастает, а затем, пройдя через максимум, начинает монотонно уменьшаться. Максимальная концентрация пор зарегистрирована для пленки толщиной 100 нм, полученной при давлении 160.0 Па (кривая 2а). Для пленок, полученных при давлении 66.7 Па, максимум выражен слабее и сдвинут в область более толстых слоев

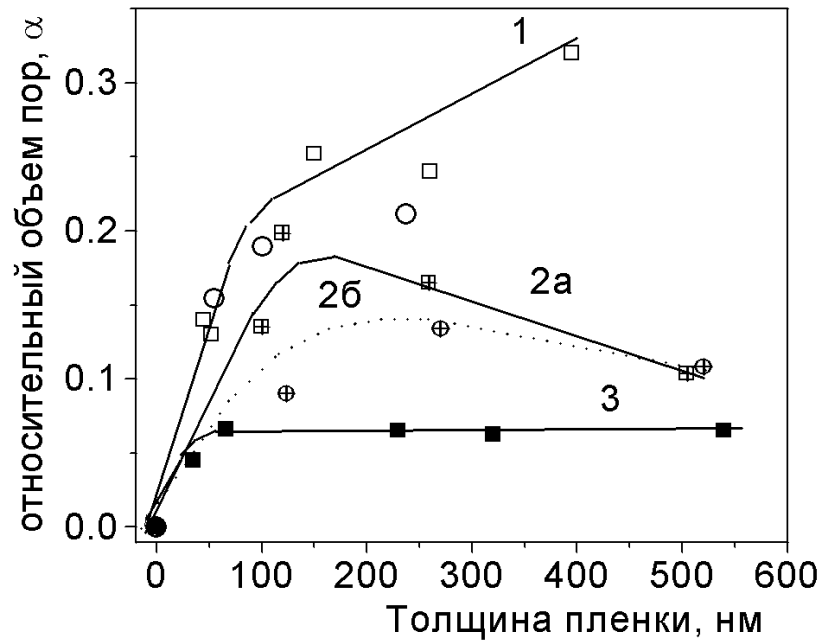


Рис. 2.16. Зависимость относительного объема пор (α) от толщины (d) пленки при разных условиях синтеза:

1. $T = 150^{\circ}\text{C}$, \circ - 66.7 Па, \boxtimes - 133.3 Па, \square - 160.0 Па,

2а. $T = 200^{\circ}\text{C}$, $p = 160.0$ Па, 2б. $T = 200^{\circ}\text{C}$, $p = 66.7$ Па

3. $T = 250^{\circ}\text{C}$, $p = 66.7$ Па [113].

(кривая 2б). Особенность пленок, полученных при этой температуре, состоит в том, что, начиная с определенной толщины, происходит постепенное уменьшение объема пор.

При 250⁰С (рис. 2.16, кривая 3) величина относительного объема открытых пор существенно (в 5-6 раз) меньше, чем в слоях, полученных при 150⁰С. Начиная с толщины ~100 нм, α не изменяется с ростом толщины пленок. Давление газовой смеси, при котором ведется осаждение, не влияет на вид зависимости α от d .

На рис. 2.17 приведены зависимости от давления величины минимального размера пор, зарегистрированных в слоях толщиной 130 нм, при температурах 150, 200 и 250⁰С. Видно, что при 250⁰С (кривая 3) варьирование давления в реакторе от 66.7 до 160.0 Па совсем не влияет на пористость получаемых слоев. Однако уже при 200⁰С (кривая 2) проявляется слабое влияние давления на размеры образующихся мезопор, а именно, при давлении 160.0 Па формируются более крупные поры, чем при давлении 66.7 Па.

При 150⁰С (кривая 1) мы наблюдаем очень резкую зависимость размеров образующихся мезопор от давления газовой смеси. При изменении давления от 66.7 до 160.0 Па минимальный радиус пор увеличивается от 2.8 нм до 6.5 нм. В пленках, полученных при давлении 160.0 Па, минимальный размер зарегистрированных пор составляет 6.5 нм, поры меньшего размера (от 2.7 до 6.5 нм) не обнаруживаются.

На рисунке 2.18 показано, как распределение пор по размерам зависит от давления и температуры синтеза в слоях разной толщины. Из рис. 2.18-А видно, что при 150⁰С по мере увеличения толщины пленок распределение пор по размерам сдвигается в сторону более мелких пор. Напомним, что при этом происходит также монотонное увеличение общего объема открытых пор (рис. 2.16, кривая 1). При 200⁰С увеличение толщины пленок также приводит к сдвигу распределения пор по размерам в сторону мелких пор (рис. 2.18-Б). При 250⁰С (рис. 2.18-В) в интервале толщин от 100 до 240 нм распределение пор по размерам практически не меняется и преобладают поры радиусом от 4.5 до 6.5 нм.

В области толщин от 240 до 540 нм также происходит смещение распределения в сторону более мелких пор, в то время как общий объем открытых пор при этом сохраняется неизменным (рис. 2.16, кривая 3).

Итак, было обнаружено, что пористая структура наружного слоя пленок разной толщины, полученных в одних и тех же условиях, не одинакова. При увеличении толщины пленок распределение пор по размерам в наружном слое (~100 нм) закономерно сдвигается в сторону увеличения относительного количества более мелких пор. Эта тенденция наблюдается при всех исследованных условиях синтеза, независимо

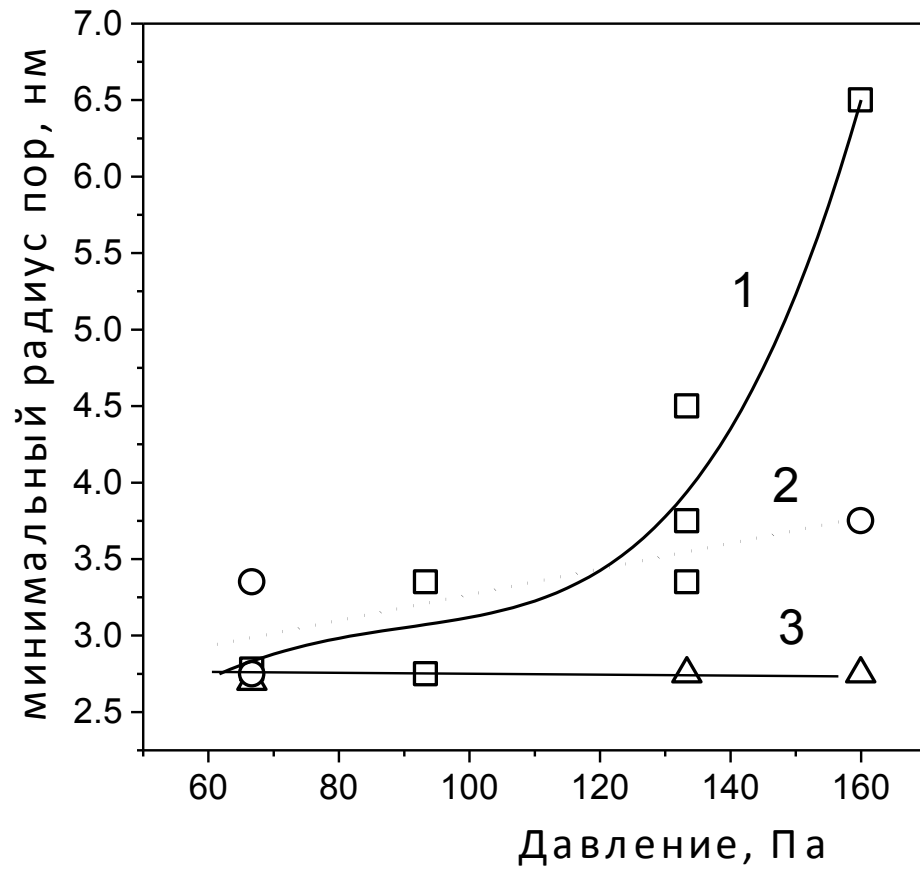


Рис. 2.17. Зависимость минимального радиуса пор в слоях SiO_2 от давления в реакторе при разных температурах. 1-150 °C, 2-200 °C, 3- 250 °C [112].

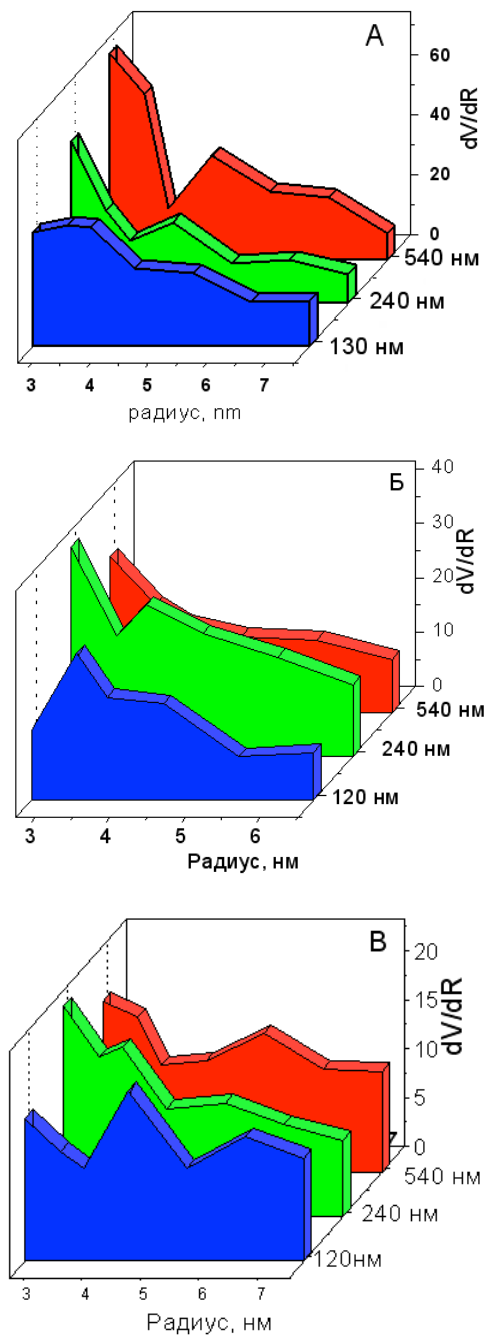


Рис. 2.18. Распределение пор по размерам при разных температурах для слоев разной толщины ($p=66.7$ Па): А) $T=150^{\circ}\text{C}$ Б) $T=200^{\circ}\text{C}$ В) $T=250^{\circ}\text{C}$ [112].

от того, как изменяется при этом общий объем открытых пор (увеличивается, уменьшается или остается постоянным).

Далее необходимо было выяснить, сохраняется ли пористая структура во всем объеме пленки такой, какой она формируется изначально в процессе осаждения, или за счет диффузионных процессов и твердофазных превращений в объеме пленки происходит ее уплотнение и зарастание пор. С этой целью были выполнены следующие эксперименты.

Пленки толщиной 500 нм, выращенные при давлении 66.7 Па и температурах 150 и 200⁰С, подвергались травлению в плазме CF₄ до толщины ~ 250 нм. Условия травления выбирались такими, чтобы пленки травились послойно, без растравливания по порам. Затем на этих слоях проводились адсорбционные измерения и определялась их пористая структура. Полученные результаты сравнивались с аналогичными данными для слоев такой же толщины (250 нм), выращенных в тех же условиях. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2.19.

Сравнение пленок разной толщины, полученных таким образом при температуре 150⁰С, показывает, что относительный объем открытых пор и распределение их по размерам практически не зависят от толщины пленок (рис. 2.19-а). Это означает, что в процессе роста пленки (при увеличении ее толщины от 250 до 500 нм) в объеме пленки не произошло заметных структурных изменений, и первоначально сформировавшаяся пористая структура осталась практически неизменной. Для слоев, выращенных при 200⁰С, получены качественно другие результаты (рис. 2.19-б). У пленки толщиной 250 нм, полученной путем травления, объем открытых пор приблизительно в 2-2.5 раза меньше, чем у пленки, выращенной в тех же условиях до толщины 250 нм, то есть в процессе роста пленка уплотнилась. Характер распределения пор по размерам не изменился.

Эти эксперименты показывают, что при температурах ≥ 200 ⁰С в процессе роста химические превращения происходят не только на поверхности и в приповерхностной области, но и во всем объеме пленки. Эти превращения обеспечиваются процессами диффузии активных атомов и радикалов в объем пленки, а также десорбцией продуктов реакции. При температурах ниже 200⁰С структурных изменений в слоях в процессе роста не происходит.

Рассмотрим полученные нами экспериментальные результаты с учетом литературных данных, как экспериментальных [142], так и расчетных [143], касающихся промежуточных продуктов, которые образуются в газовой фазе. Такими продуктами являются силанон H₂Si=O, кремнистая кислота H(OH)Si=O и другие

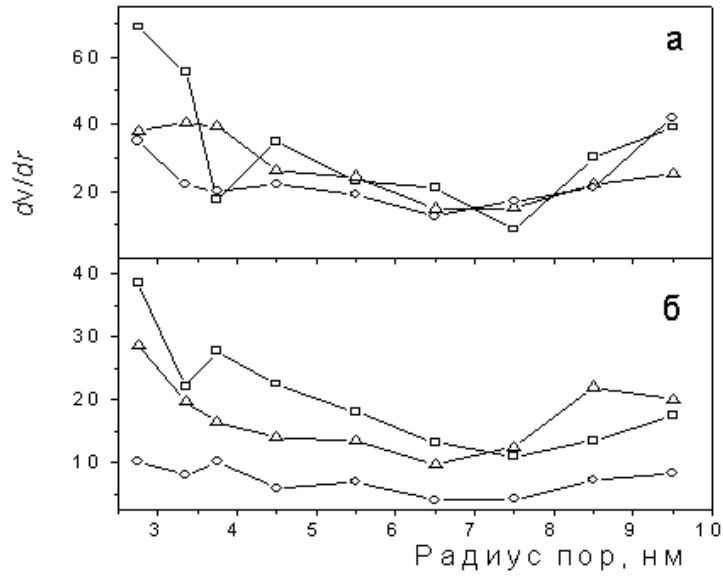


Рис. 2.19. Распределение пор по размерам:

а) $T=150^{\circ}\text{C}$; Δ –толщина 250 нм, \square – толщина 500 нм, O- после травления, толщина 250 нм.

б) $T=200^{\circ}\text{C}$; Δ –толщина 250 нм, \square – толщина 540 нм, O- после травления, толщина 250 нм [119].

соединения, содержащие двойную связь. Именно эти соединения играют ключевую роль в образовании конечных твердых продуктов. В первую очередь отметим, что в исследованном диапазоне температур выявлено две области (выше и ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$), в которых закономерности формирования пористой структуры существенно различаются. Это проявляется прежде всего в том, что при температурах осаждения выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ пористая структура слоев не зависит от давления газовой смеси (рис. 2.17). Влияние давления начинает заметно сказываться только при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем понижении температуры осаждения чувствительность процесса к давлению резко возрастает. Кроме того, установлено, что при температурах выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в процессе роста (во времени) в объеме пленки происходят твердофазные превращения, приводящие к ее уплотнению. При температурах ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ пористая структура пленки не меняется во времени, и пленка в процессе роста не уплотняется (рис. 2.19).

Область температур ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выявленные в этой области температур особенности формирования пористой структуры пленок (зависимость от давления и отсутствие твердофазных превращений) убеждают нас в том, что в этих условиях в газовой фазе происходит образование полимерных частиц, которые представляют собой уже сформировавшиеся элементы среднего порядка топологической структуры получаемых слоев. Известно, что основной топологической единицей, определяющей средний порядок в стеклообразном SiO_2 и аморфных слоях диоксида кремния, являются полиэдры (тримидные группировки), состоящие в основном из четырех шестичленных колец (присутствуют также четырех-, пяти- и семичленные кольца). Эти кольца составлены из тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ [144]. Мы полагаем, что кластеры, возникающие в газовой фазе, состоят из нескольких полиэдров, связанных между собой определенным образом. Попадая на поверхность случайным образом, такие кластеры не претерпевают в дальнейшем существенных структурных превращений. Тогда их размеры, сопряжение и взаимное расположение определяют пористую структуру слоев. Если эти предположения верны, то следует ожидать, что пористость пленок можно уменьшить, понижая давление. Это действительно нам удалось наблюдать. При $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ минимальное давление, при котором растут пленки, составляет 66.7 Па , но при этом пористость слоев остается еще достаточно высокой.

Область температур выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этой области температур процессы в газовой фазе не влияют на формирование пористой структуры слоев. Вполне вероятно, что образование мезопор в этих условиях происходит преимущественно по механизму, предложенному авторами [145]. В этой работе методом высокоразрешающей электронной микроскопии изучена морфология поверхности слоев диоксида кремния, полученных

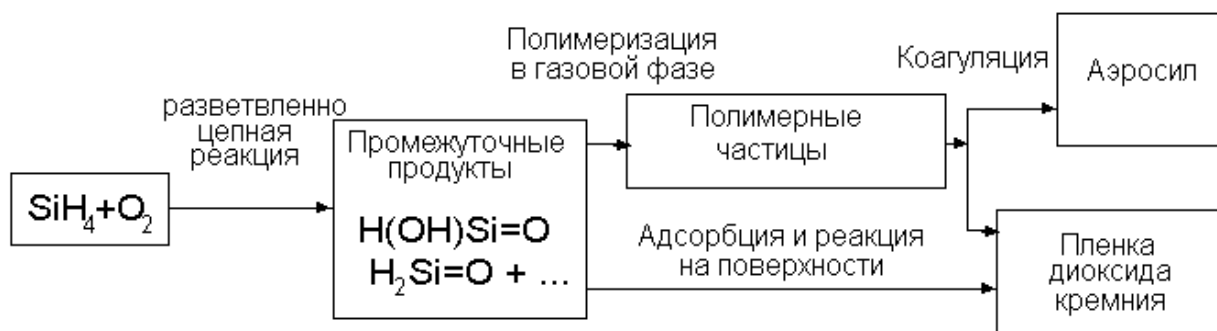
окислением моносилана кислородом при 200 °С; слои, синтезированные при более низких температурах, не исследовались. Обнаружено, что, несмотря на стационарный режим роста, морфология поверхности изменяется по мере увеличения толщины пленки. Сначала на поверхности образуются небольшие зародыши, разрастающиеся затем в куполовидные образования, средний диаметр которых увеличивается с ростом толщины пленки. Купола имеют негладкую поверхность вследствие зарождения на них в процессе роста более мелких образований. Поверхность пленок толщиной ≥ 100 нм полностью покрыта перекрывающимися куполами. Поскольку наибольшая плотность наблюдается для куполов диаметром 10-30 нм, объединение таких куполов играет определяющую роль в образовании пористой структуры. Из размеров куполов в латеральной плоскости авторы оценили размеры пор, возникающих при контакте трех куполов. По этим оценкам, характерный радиус пор составляет 2÷6 нм, что вполне согласуется с нашими экспериментальными результатами.

Итак, в области температур ниже 200 °С процессы, протекающие в газовой фазе, определяют пористую структуру не только внешнего слоя, но и всей пленки. Об этом свидетельствуют результаты, представленные на рис. 2.19. Видно, что в этой области температур общий объем пор и распределение пор по радиусам не изменяются при росте пленки, хотя толщина ее увеличивается.

В области температур выше 200 °С минимальный радиус пор практически не зависит от давления, и большие поры не образуются. Это связано с тем, что при повышенной температуре скорость адсорбции промежуточных продуктов на поверхности довольно резко возрастает, при этом подавляя процесс полимеризации в газовой фазе.

В то же время результаты, представленные на рис. 2.19, показывают, что при температурах выше 200 °С твердофазные реакции происходят во всем объеме пленки, что приводит к возрастанию плотности пленки. Эти реакции происходят благодаря диффузии активных радикалов и атомов в объем пленки. Продукты реакции десорбируются с поверхности.

Изложенные соображения, касающиеся механизма образования пленки, можно пояснить следующей схемой:



Таким образом, существуют два пути трансформации кремнийсодержащих промежуточных продуктов окисления моносилана. Это (1) адсорбция на поверхности с образованием пленки диоксида кремния в результате гетерогенной реакции, энергия активации которой составляет примерно 42 кДж/моль [154]; и (2) - газофазная полимеризация с нулевой энергией активации.

При температуре выше 200 °С (в изученном диапазоне температур) реакция идет в основном по первому пути. Чем выше температура, тем меньше вероятность образования полимерных частиц. При температуре ниже 200 °С скорость полимеризации резко возрастает. Увеличение давления при указанных условиях приводит к увеличению размера кластеров, образующихся в газовой фазе, которые затем включаются в структуру пленки и определяют размер получающихся пор. Дальнейшее повышение давления приводит к образованию аэросила.

Приведенные результаты показывают, что пористость пленок (или их плотность) может быть изменена в требуемом направлении путем изменения температуры и давления. Кроме того, пористость можно изменить, добавляя в газовую смесь какой-либо активный ингредиент. Например, добавление малых количеств (менее 1%) аммиака вызывает уменьшение пористости в 2 - 2.5 раза. Скорость роста при одном и том же парциальном давлении моносилана увеличивается более чем на порядок. В отсутствие аммиака пленки с такой низкой пористостью можно получить только при температуре выше 300⁰С. Оказывая сильное влияние на процесс, аммиак тем не менее не включается в структуру пленки.

2.2.2. Низкотемпературное окисление силана в присутствии аммиака.

Поиски путей увеличения скорости осаждения слоев за счет повышения выхода полезного продукта, т.е. уменьшения количества образующего порошка, по-видимому, до настоящей работы не предпринимались. Влияние примесей фосфина и диборана на кинетику процесса окисления отмечено в ряде работ по синтезу слоев борофосфоросиликатного стекла [146, 147]. Обнаружено, что в зависимости от условий эксперимента (давление, концентрация и т. д.) эти примеси могут ускорять или замедлять процесс. Влияние добавок аммиака на процесс окисления силана изучалось при температурах 200-250 °С и атмосферном давлении, и было установлено, что в этих условиях не происходит образования оксинитрида кремния, в отличие от наблюдаемого при высоких температурах [148]. В то же время обнаружено, что скорость осаждения резко падает при увеличении содержания аммиака в газовой фазе. Механизм действия примесей неясен и авторами работ не обсуждался.

В настоящей работе впервые обнаружено и изучено влияние малых добавок аммиака на скорость осаждения слоев диоксида кремния и степень превращения силана в этом процессе при пониженном давлении и малых временах развития реакции. Обсуждены возможные механизмы воздействия аммиака на процесс окисления.

Методика. Окисление силана проводилось в проточном цилиндрическом реакторе диаметром 13 мм. Нагрев реактора до 200-250 °С осуществлялся печью сопротивления. Для экспериментов, проводимых при более низких температурах (<180 °С), использовали реактор, снабженный кварцевой рубашкой, по которой циркулировал нагреваемый термостатом U-7 глицерин. Длина зоны постоянной температуры составляла 600-700 мм. Задание и контроль скоростей газовых потоков, а также задание давления и его измерение обеспечивалось с точностью $\pm 1\%$. Исследование проводилось в интервале 120-250 °С при общем давлении в реакторе 66.7-200 Па. Соотношение мольных концентраций кислорода и моносилана составляло 2-3, скорость движения газовой струи ~ 10 м/с. Слои диоксида кремния осаждались на узких кремниевых пластинах, которые располагались на дне реактора без специальных подставок. Это обеспечивало необходимое для получения однородного распределения скоростей роста постоянство геометрии по всей длине зоны осаждения. Толщина и показатель преломления измерялись эллипсометрическим методом. Одновременно с помощью масс-спектрометра РОМС-4 проводились измерения степени превращения силана (α) за время прохождения смеси через зону осаждения. Анализируемая

смесь подавалась в камеру масс-спектрометра через натекатель, запись спектра проводилась при давлении в камере 10^{-3} Па, остаточное давление в камере составляло 10^{-4} Па. Величина $\alpha = ([\text{SiH}_4]_o - [\text{SiH}_4]_k) / [\text{SiH}_4]_o$ (где $[\text{SiH}_4]_o$ - исходная концентрация силана, $[\text{SiH}_4]_k$ - концентрация на выходе из реактора) оценивалась по относительному изменению интенсивностей линий силана в масс-спектрах газовой фазы смесей на входе и выходе из реактора.

Результаты. Во всем диапазоне температур от 120 до 250 °С удавалось подобрать условия, при которых скорости осаждения слоев были одинаковые по всей длине реактора. Величины скоростей роста в этих условиях обычно не превышали 10-20 нм/мин. При повышении давления в реакторе при том же составе газовой смеси скорости возрастают и появляется тенденция к увеличению скоростей роста по ходу струи. Такое самоускорение процесса во времени в изотермических условиях при малых степенях превращения характерно для разветвленно-цепных реакций [149]. Обнаружено, что введение добавок аммиака в газовую смесь силана с кислородом существенно увеличивает скорости осаждения слоев. Этот эффект наблюдается во всем

исследованном диапазоне температур от 120 до 250 °С. На рис. 2.20 показаны данные по влиянию аммиака на скорость осаждения при 150 и 200 °С, аналогичные результаты были получены для 120, 175 и 250 °С. Приведены средние значения скоростей роста по зоне (W) в зависимости от общего давления в реакторе и соответственно скорости движения газовой струи. Оказалось, что скорости осаждения не зависят от количества добавляемого аммиака, по крайней мере при варьировании парциального давления в диапазоне от 6.67 до 60.0 Па (отношение $[\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$ при этом менялось 0.15 до 1.5). При $[\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4] < 0.1$ иногда наблюдалось отслаивание пленки, т.е. ухудшалась адгезия слоя и поверхности кристалла (или получались напряженные пленки), поэтому все эксперименты проводили при отношении $[\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4] = 0.15$. Добавки в таком количестве не ухудшали адгезию слоев и несущественно меняли общее давление в реакторе. Исследование методом Оже-спектроскопии состава слоев, получаемых в присутствии аммиака, показало отсутствие в них азота в пределах точности измерения (1-3%). В ИК-спектрах слоев не было обнаружено полос поглощения, отвечающих связям Si -- N. Спектры были идентичны приведенным в работах [150, 151] для слоев диоксида кремния, полученных окислением силана кислородом при 200-250 °С в реакторе атмосферного давления. Таким образом, аммиак, увеличивая скорость осаждения, практически не меняет состав слоев. Рассмотрим результаты масс-спектрометрических исследований степени превращения силана (α) при

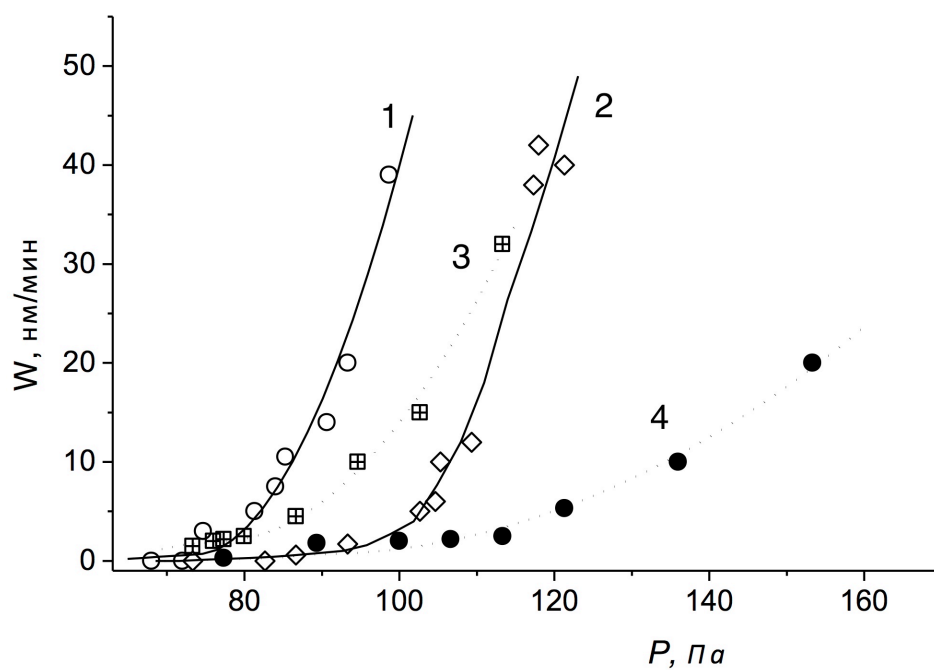


Рис. 2.20. Зависимости скорости осаждения слоев от давления в реакторе при 200 °С (1, 2) и 150 °С (3, 4); 2, 4 – без аммиака, 1, 3 – в присутствии аммиака; $[O_2]/[SiH_4] = 2$, $[NH_3]/[SiH_4] = 0.15$ [112].

прохождении газовой смеси через реактор в условиях роста слоев при варьировании общего давления в реакторе. Наиболее интересный из полученных здесь результатов состоит в том, что характер влияния аммиака на степень превращения силана зависит от температуры и качественно меняется при переходе через область 175-200 °С. При 120, 150 и 175 °С глубина превращения силана существенно увеличивается в присутствии аммиака, в то время как при 200 и 250 °С аммиак практически не меняет степени превращения силана.

На рис. 2.21 в качестве иллюстрации характера влияния аммиака на процесс показано, как меняется α с увеличением давления в реакторе при 150 и 200 °С. Здесь величины степеней превращения при разных давлениях в реакторе соответствуют разным временам развития реакции. На этом же рисунке приведены оценки степеней превращения силана в пленку диоксида кремния ($\gamma = n_{\text{SiO}_2} / [\text{SiH}_4]_0 \nu$), рассчитанные из распределения скоростей осаждения по зоне реактора в тех же условиях; n_{SiO_2} - количество молей образовавшегося слоя SiO_2 , ν - объем газовой смеси, прошедшей через реактор. Оценки сделаны в предположении, что пленки осаждаются с одинаковой скоростью как на кремниевых подложках, так и на стенках реактора. Плотность слоев считалась равной 2.0 г/см³.

Из приведенных данных видно, что на образование пленки всегда расходуется лишь небольшая доля прореагировавшего в газовой фазе силана, которая заметно увеличивается при введении в исходную газовую смесь аммиака. Кроме того, эти результаты показывают, что нет простой однозначной связи между увеличением степени превращения силана и увеличением скорости роста слоев диоксида кремния при введении добавок аммиака. Действительно, при 200 °С доля силана, идущая на образование пленки, заметно увеличивается, в то время как степень превращения силана остается неизменной.

При обсуждении полученных результатов в первую очередь возникает вопрос о механизме влияния аммиака на скорость осаждения слоев диоксида кремния. На основании результатов настоящей работы и сведений, имеющих в литературе, можно предположить два пути воздействия аммиака на процесс. Отметим, что увеличение скорости осаждения нельзя объяснить появлением дополнительного маршрута реакции, приводящего к образованию новых конечных твердых продуктов. В настоящей работе и в работе [148] показано, что независимо от количества добавляемого аммиака азот в слоях не обнаружен. Действительно, при низких температурах не происходит образование оксинитрида кремния, как это имеет место при 700-800 °С [152].

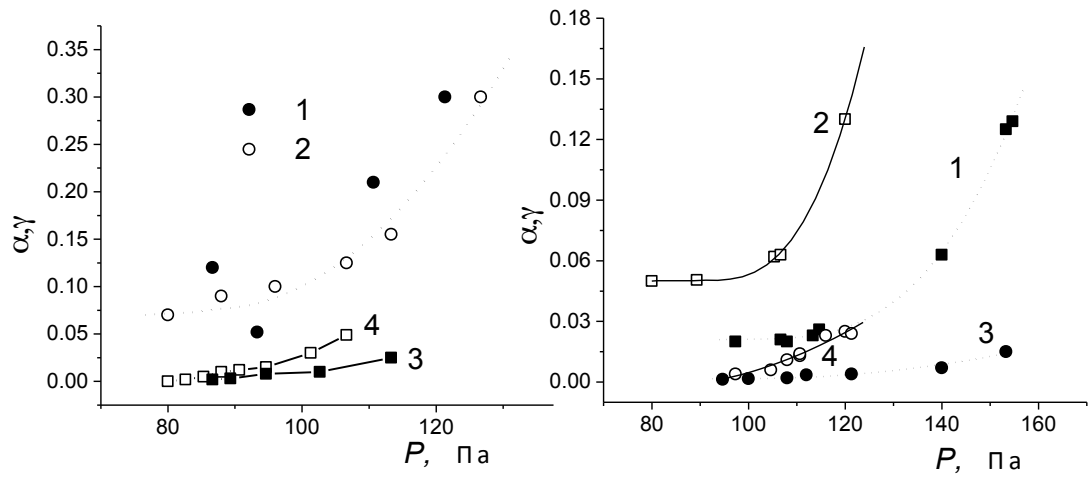


Рис. 2.21. Зависимости относительного количества силана, прореагировавшего в газовой фазе (1, 2) и превратившего в пленку (3,4), от давления в реакторе при $200\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $150\text{ }^\circ\text{C}$ (б): 1, 3 – без аммиака, 2, 4 – в присутствии аммиака [112].

Причиной возрастания скоростей осаждения слоев диоксида кремния при введении аммиака может быть увеличение скорости расходования исходных реагентов (силана и кислорода), например, за счет расширения пределов воспламенения. Известно, что влияние добавок посторонних примесей на положение пределов является характерной особенностью разветвленно-цепных процессов. Различные примеси в зависимости от их концентрации могут как ускорять, так и замедлять разветвленно-цепной процесс [153]. В данном случае причиной расширения пределов воспламенения может быть, в частности, уменьшение эффективности гетерогенной гибели цепей за счет адсорбции аммиака на соответствующих активных центрах [154].

Однако эксперимент показывает, что степень превращения силана увеличивается в присутствии аммиака только при температурах ниже 200 °С и соответственно в этой области температур скорость осаждения может возрастать за счет расширения пределов самовоспламенения силана.

Основной эффект увеличения скорости роста, который наблюдается во всем диапазоне температур от 120 до 250 °С, связан, по всей вероятности, с воздействием аммиака на стадии процесса, ответственные за формирование твердого продукта в виде диэлектрического слоя на поверхности или в виде рыхлого порошка, образующегося в газовой фазе. Аммиак меняет соотношение скоростей этих параллельно идущих процессов таким образом, что в его присутствии большая доля кремнийсодержащего промежуточного продукта расходуется на образование пленки.

В работах [155, 156] изучалось влияние фосфина, а также концентрации исходных реагентов на распределение по размерам (в диапазоне 0.1-0.5 мкм) твердых частиц в газовой фазе в процессе окисления силана. Использовалась методика рассеяния света He-Ne-лазера. Авторами была сделана попытка найти корреляцию между закономерностями образования твердых частиц в газовой фазе, скоростью роста и свойствами слоя. Удалось установить, что добавки фосфина при определенных условиях увеличивают скорость осаждения и препятствуют коагуляции "мелких" частиц (0.1-0.2 мкм). В присутствии фосфина поверхность пленки получается более гладкой и содержит меньше дефектов, обнаруживаемых электрохимическим методом.

2.2.3. Механизм окисления силана кислородом.

Наблюдаемые закономерности можно легко объяснить, если обратиться к схеме окисления силана (рис.2.22). Схема составлена на основании как наших данных,

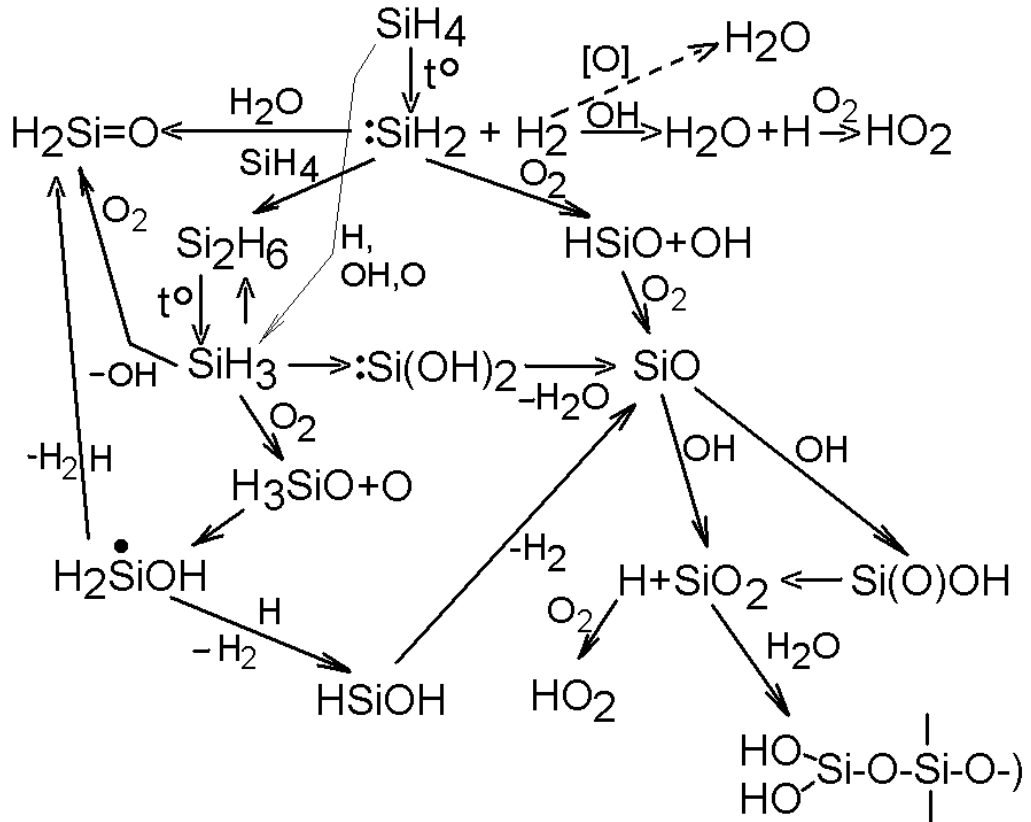


Рис. 2.22. Схема окисления силана. Условно считаем, что газофазные продукты, непосредственно переходящие в твердую фазу, - силанон $\text{H}_2\text{Si=O}$, SiO_2 и кислота $(\text{HO})_2\text{SiOSi-....}$

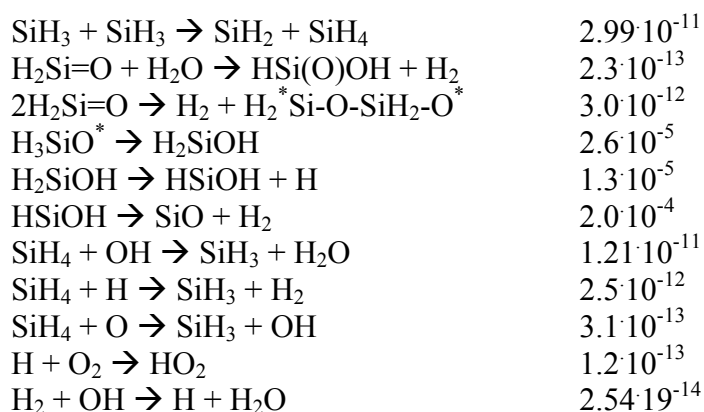
полученных методом масс-спектрометрии, так и литературных сведений о механизме газофазного окисления силана кислородом. Использовали значения констант скоростей реакций из базы данных NIST [157] и из работы [143]. Моделирование кинетики газофазных процессов проводили с использованием программы Chemical Kinetics Simulator Program v1.0.

Процесс начинается с термического разложения SiH_4 на $\text{SiH}_2 + \text{H}_2$. Литературные данные о кинетических параметрах этого процесса противоречивы, но для оценок можно взять значения энергии активации и предэкспоненциального фактора, определенные при помощи абсорбционной спектрофотометрии радикалов SiH_2 [158]. Силилен взаимодействует с силаном с образованием Si_2H_6 , который диссоциирует на два радикала SiH_3 . Сведений о промежуточных продуктах и механизме в литературе пока недостаточно. Так, имеются сведения об обнаружении в газовой фазе H_2O_2 [159], концентрация которой растет с увеличением концентрации SiH_4 в исходной смеси. Спектральными методами [160] и методом лазерного магнитного резонанса [161] было подтверждено присутствие в системе реакционноспособных частиц: OH , SiO , SiH_3 , SiH_2 , SiH , O , H_2SiO . При участии радикалов OH , O , SiH_3 развивается цепной процесс, в котором образуются в том числе и продукты, участвующие затем в полимеризации: силанон $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ (образующийся в реакциях $\text{SiH}_3 + \text{O}_2$, $\text{SiH}_2 + \text{H}_2\text{O}$), а также SiO_2 (образующийся в газовой фазе и взаимодействующий с водой с образованием продукта, переходящего в твердую фазу).

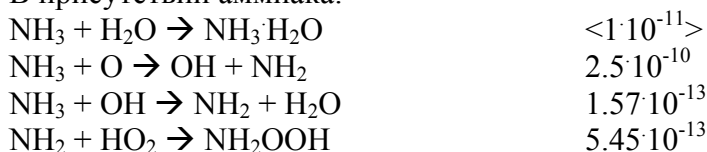
В таблице 2.2 приведены элементарные стадии реакций. Данные взяты из работ [143,157], причем константы скорости некоторых реакций были экстраполированы из высокотемпературной области до температуры 200 °С и поэтому могут использоваться только для качественных оценок.

Таблица 2.2. Элементарные стадии процесса газофазного окисления моносилана кислородом

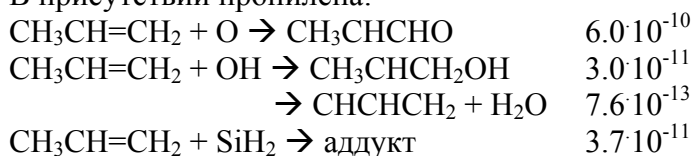
Стадия	Константа скорости, $\text{см}^3/\text{с}$ (бимол.) или с^{-1} (мономол.)
$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	$5.7 \cdot 10^{-8}$
$\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	$4.3 \cdot 10^{-11}$
$\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{SiH}_3$	$1.6 \cdot 10^{-7}$
$\text{SiH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiH}_3\text{OH}$	$1.4 \cdot 10^{-14}$
$\text{SiH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSiOH} + \text{H}_2$	$1.9 \cdot 10^{-15}$
$\text{SiH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Si}=\text{O} + \text{H}_2$	$2.8 \cdot 10^{-15}$
$\text{SiH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{Si}=\text{O} + \text{H}_2$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
$\text{SiH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HSiO} + \text{OH}$	$7.7 \cdot 10^{-12}$ (*)
$\text{HSiO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{HO}_2$	$1.2 \cdot 10^{-11}$ (*)
$\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
$\text{SiH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{:Si(OH)}_2 + \text{H}$	$8.19 \cdot 10^{-12}$ (*)
$\text{SiH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{SiO}^* + \text{O}$	$1.26 \cdot 10^{-12}$ (*)
$\text{SiH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Si}=\text{O} + \text{OH}$	$3.15 \cdot 10^{-12}$



В присутствии аммиака:



В присутствии пропилена:



Расчет по приведенной схеме показывает, что в присутствии аммиака за счет связывания воды уменьшается скорость образования полимеризующихся продуктов. В присутствии пропилена уменьшаются концентрации активных короткоживущих радикалов, что вызывает уменьшение длины цепи. Это соответствует экспериментально наблюдаемым зависимостям пористости образующейся пленки от добавок этих реагентов.

Итак, на структуру получаемой пленки можно влиять, изменяя состав газовой смеси: в присутствии аммиака получается пленка с меньшей пористостью; введение в газовую смесь пропилена (1-2%) позволяет получать слои с более высокой пористостью – около 40 % - и средним радиусом пор 3-4 нм.

Согласно предложенной схеме, наблюдаемый эффект добавки аммиака связан с действием аммиака на газофазные продукты, приводящим к уменьшению концентрации воды в газовой фазе (именно вода играет важную роль в образовании продуктов полимеризации); уменьшение концентрации воды приводит к уменьшению скорости полимеризации в газовой фазе, и пленка образуется из молекулярных промежуточных продуктов и полимерных частиц меньшего размера. Это обеспечивает высокую плотность пленки при высокой скорости роста.

Таким образом, выяснение механизмов газозфазных процессов дает возможность управлять качеством получаемых пленок, изменяя вклад, вносимый газозфазными реакциями. Кроме состава реакционной смеси, свойства образующихся пленок зависят от температуры, давления, геометрии реакторы. В случае неизотермического реактора, когда температура газовой смеси и температура подложки могут быть изменены независимо, можно получать слои, сильно различающиеся по пористости. Например, для получения плотных слоев необходимо поддерживать температуру подложки более высокой, чем температуру газовой смеси. Наоборот, для получения слоев с высокой пористостью (с малым значением диэлектрической постоянной ϵ) следует нагревать газовую смесь, а не подложку.

2.2.4. Получение изолирующих слоев SiO_2 с малой диэлектрической проницаемостью методом осаждения из газовой фазы с использованием высокочастотного разряда.

Выявленные закономерности были применены к получению пористых пленок SiO_2 . С уменьшением пористости уменьшается и диэлектрическая постоянная таких пленок.

Пленки на основе двуокиси кремния с ультранизкой диэлектрической постоянной (low-k диэлектрики) используются в современной микроэлектронике для уменьшения емкости межслойной изоляции, что необходимо для увеличения скорости переключения в интегральных микросхемах. Чтобы уменьшить время задержки сигнала (RC-задержку), для межслойной изоляции нужны новые материалы с низкой диэлектрической постоянной (k). Для $k < 2.5$ к настоящему времени технологических решений еще нет.

В материаловедении развиваются направления, которые могут решить проблему создания необходимых микроэлектронике материалов. Материалы с низкой диэлектрической постоянной должны обладать достаточным модулем упругости, твердостью, прочностью на разрыв, теплопроводностью. При этом основное средство достижения низкой диэлектрической постоянной – создание пористого материала. Для этого подходят пленки диоксида кремния. Например, получен аэрогель пористостью свыше 90 % ($k < 1.5$), но механическая прочность таких слоев недостаточна для применения в микроэлектронике. Поэтому поиск новых материалов с низкой диэлектрической постоянной и достаточной механической прочностью имеет большое значение. Для достижения наилучших характеристик поры должны быть малого размера (около 1 нм), достаточно однородными, закрытыми и не пересекающимися.

Пористые диэлектрические пленки способны обеспечить уменьшение диэлектрической постоянной до величин < 2 . Такие пленки получают различными методами, например, при помощи золь-гель технологии или свободнорадикальной полимеризацией [162, 163]. Однако все такие жидкостные процессы менее технологичны, чем газофазные, например, CVD или PCVD. Хотя пористые слои ксерогелей обладают самой малой диэлектрической проницаемостью (до 1.3), но получение высокопористых пленок по золь-гель технологии - очень трудоемкий процесс, поэтому было необходимо разработать более простой способ получения пористых слоев. Но пленки, получаемые в настоящее время при помощи CVD-процессов, имеют пористость не более 35 – 40 %, что недостаточно для их успешного использования в качестве low-k диэлектриков. Нами были получены слои пористостью около 60% осаждением из газовой фазы с использованием ВЧ разряда. С учетом рекомендаций, изложенных ранее, был изготовлен реактор, отличающийся особой геометрией, и подобраны условия получения высокопористого диоксида кремния.

Получение слоёв с низкой диэлектрической постоянной. Синтез диэлектрических слоев проводили в двухкамерном планарном реакторе, схема которого показана на рис. 2.23. Плазмохимический реактор состоит из цилиндрической камеры (1), снабженной крышкой для загрузки подложек (2). В камере установлены вращающиеся подложкодержатели (3) и системы защитного экрана-шторки (4), закрывающего подложку в начальные моменты плазмохимического процесса, до установления постоянного режима горения высокочастотного разряда. Камера активации (5) газов реагентов представляет собой тороидальный металлический сосуд, конструктивно расположенный вокруг камеры синтеза и имеющий отверстия для ввода активируемых газов и вывода химически активных частиц. На рис. 2.23 направления газовых потоков показаны стрелками. Таким образом, данная конструкция реактора позволяет проводить плазмохимическое осаждение слоев с пространственным разделением областей возбуждения ВЧ-разряда и расположения подложки. Этим обеспечивается малое ионное и электронное воздействие плазмы на подложку и на растущий слой. Нагрев подложки осуществляется резистивным нагревателем, точность поддержания температуры подложки составляет ± 0.5 °С.

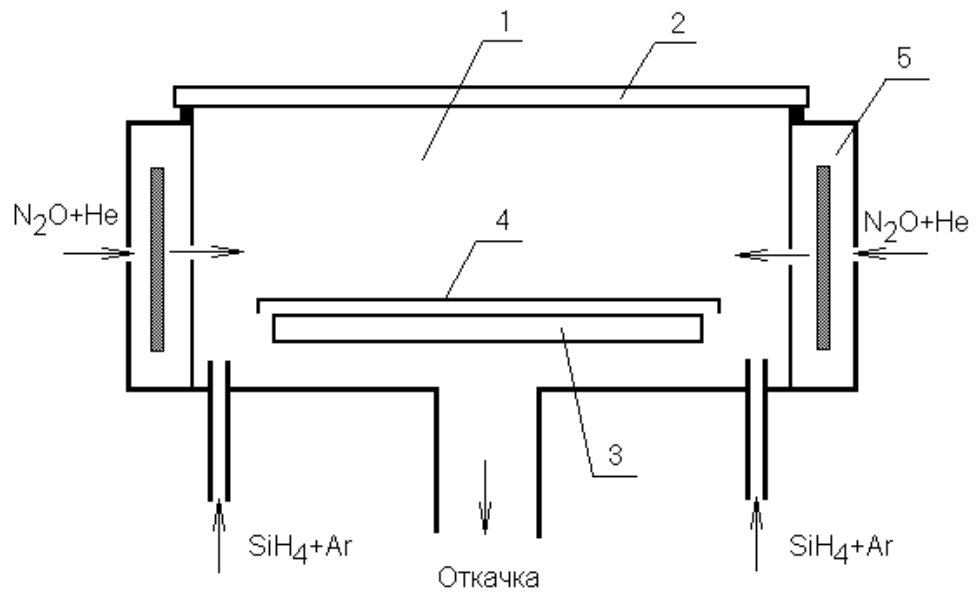


Рис. 2.23. Схема установки. Пояснения см. в тексте.

Слои диоксида кремния получали окислением моносилана. В качестве окислителей можно использовать O_2 , CO_2 , N_2O . Мы использовали закись азота, так как N_2O имеет наиболее низкую энергию диссоциации (164 кДж/моль). В качестве плазмообразующего газа в реакционную смесь добавляли He, использование которого меняет пористую структуру получаемой пленки в желаемом направлении. Синтез проводился посредством взаимодействия активированной ВЧ-разрядом смеси $N_2O + He$ и 5% смеси SiH_4 с Ar, которая подавалась в камеру без дополнительной активации. Суммарная мощность разряда не превышала 0.8 Вт/см^3 , частота ВЧ-разряда была 13.56 МГц, соотношение газовых потоков ($SiH_4:N_2O:He = 1:1:2$), средняя скорость потока силана составляла около 120 мл/мин, суммарное давление в реакторе 13.3 Па. Давление и скорость газовых потоков поддерживали с точностью 2 %. Было показано, что наиболее существенным параметром, влияющим на свойства получаемых слоев, является температура подложки в процессе синтеза. Скорость роста пленки линейно уменьшается с увеличением температуры подложки от 17 до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Здесь необходимо отметить, что, начиная приблизительно со $100 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость роста начинает снова увеличиваться.

Особенность предлагаемой методики - возможность получения слоистых структур. Поскольку с увеличением пористости уменьшается механическая прочность пленки, то обычно при производстве СБИС (для межслойной изоляции) вначале на подложку наносится плотный слой SiO_2 толщиной 50 нм, затем слой ксерогеля, а сверху снова наносится плотный слой SiO_2 , по которому проводят металлизацию. Предложенный нами способ позволяет готовить слои различной пористости, не вынимая их из реактора, простым изменением параметров роста.

Таким образом, нами получены слои диоксида кремния, пористость которых составляет около 60%, при этом, меняя условия в процессе роста, можно менять пористость полученного слоя по толщине. Такие слои можно использовать как материалы для межслойной изоляции (IMD - intermetal dielectric).

Исследование пористой структуры пленок. Исследование пор проводили, используя метод адсорбционной порометрии, описанный в разделе 2.1. На рисунке 2.24 показана десорбционная ветвь изотермы для толуола для слоев, выращенных без добавок He, температура синтеза $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Количество адсорбата определялось из эллипсометрических измерений. На рис. 2.25 показаны зависимости показателя

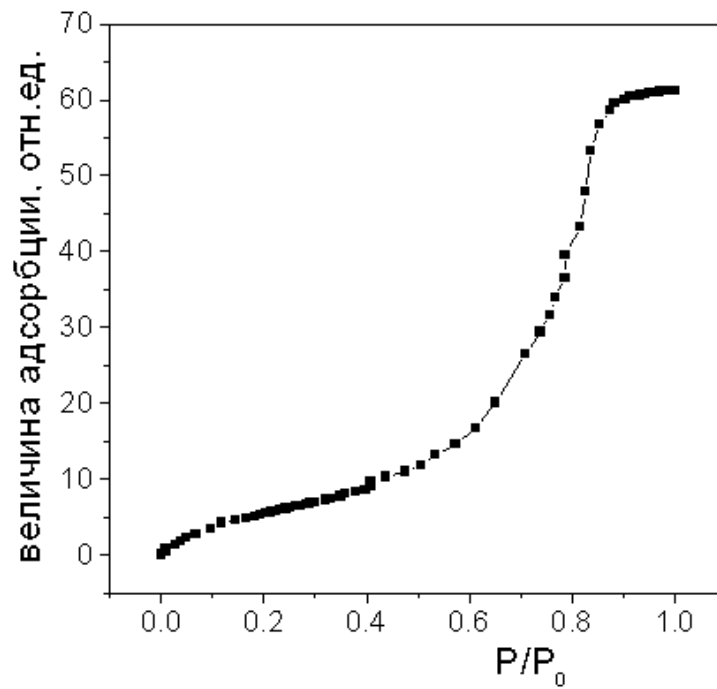


Рис. 2.24. Кривая десорбции толуола, полученная из эллипсометрических измерений с образцом, приготовленным без добавок гелия: количество адсорбата в пленке (отн. ед.) в зависимости от относительного давления (P – давление пара адсорбата, P_0 – давление насыщенного пара толуола при комнатной температуре). Температура синтеза пленок: $T = 50^\circ\text{C}$ [121].

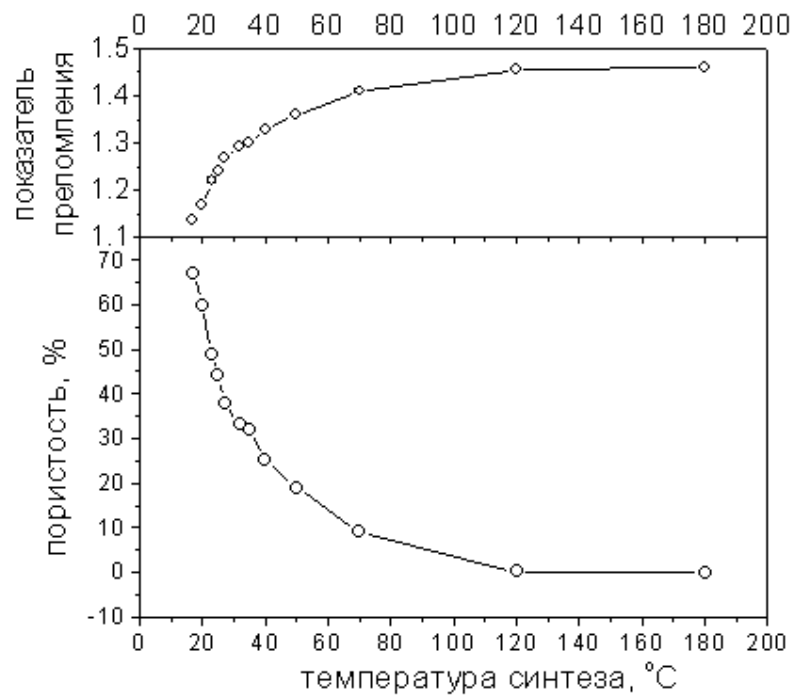


Рис. 2.25. Зависимость пористости и показателя преломления пленок SiO_2 от температуры синтеза [121].

преломления и пористости пленки от температуры её синтеза. Объем пор оценивался по уравнению Лорентца-Лоренца. На рисунке 2.26 показано, как меняется распределение пор по размерам для пленок, полученных при 25 и 40 °С. На рис. 2.27 показано влияние He на пористость для пленок, полученных при температуре 50 °С. Концентрацию He меняли изменением соотношения газовых потоков, при сохранении постоянного давления в реакторе. Важно отметить, что с увеличением концентрации He сначала наблюдается резкое уменьшение общей пористости, затем плавное уменьшение. При этом на кривой распределения пор по размерам (рис. 2.28) видно, что пленки, полученные без добавок He, имеют более крупные поры (средний радиус пор 16 нм), в то время как пленки, полученные с добавками He (соотношение газовых потоков $\text{SiH}_4:\text{N}_2\text{O}:\text{He}=1:1:3$), имеют поры размером около 8 нм. При температуре 50 °С также образуется заметное количество микропор. Расчет микропор проводился по методике, описанной в [164]. Распределение пор приведено на рис. 2.28. Видно, что радиус микропор уменьшается с увеличением концентрации He; образуются новые микропоры.

Для практического использования полученных слоев необходимо знать, что происходит с пленкой при повышении температуры. Влияние отжига показано на рис. 2.29. Отжиг проводили при температурах 120 и 170 °С. Видно, что пористость полученных слоев при разных температурах отжига мало зависит от времени отжига (уменьшение пористости составляет 1-2%). Нами были проделаны эксперименты для пленок с различной начальной пористостью и было показано, что прогрев при температуре до 170 °С мало влияет на пористость пленки, в то время как по ИК - спектрам видно, что есть изменения в области 3000-3600 cm^{-1} : $\nu_1=3000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=3400 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3=3600 \text{ cm}^{-1}$, а также небольшие изменения пика $\nu_4=935\text{-}940 \text{ cm}^{-1}$. Пики ν_1, ν_2, ν_3 обычно относят к ОН-группам и молекулам H_2O , пик ν_4 принадлежит Si-O-Si связи (валентные колебания).

Температура отжига 120 °С выбрана из тех соображений, что при этой температуре в данном реакторе получают плотные слои с показателем преломления, близким к 1.46, что видно из рис. 2.25.

Твердый продукт окисления моносилана может быть получен как в виде пленки, так и в виде взвешенных частиц в газовой фазе. Условия, при которых образуется пленка диоксида кремния, ограничены температурой, давлением и геометрией реактора. Ключевая роль в механизме образования конечных твердых продуктов принадлежит промежуточным продуктам, образующимся в газовой фазе.

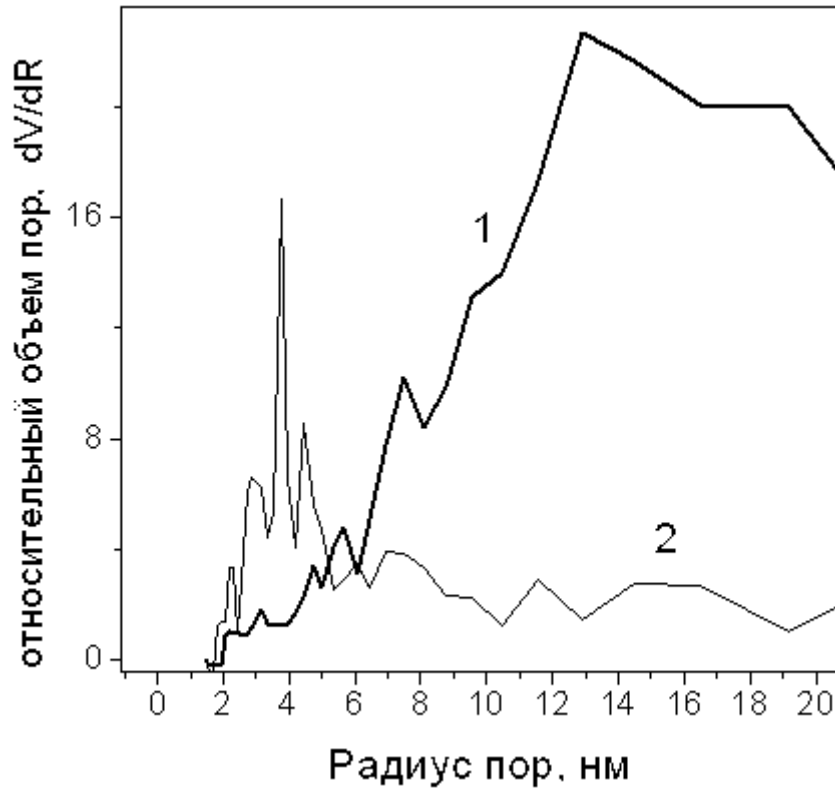


Рис. 2.26. Распределение пор по размерам для пленки, синтезированной при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1) и $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2) [121].

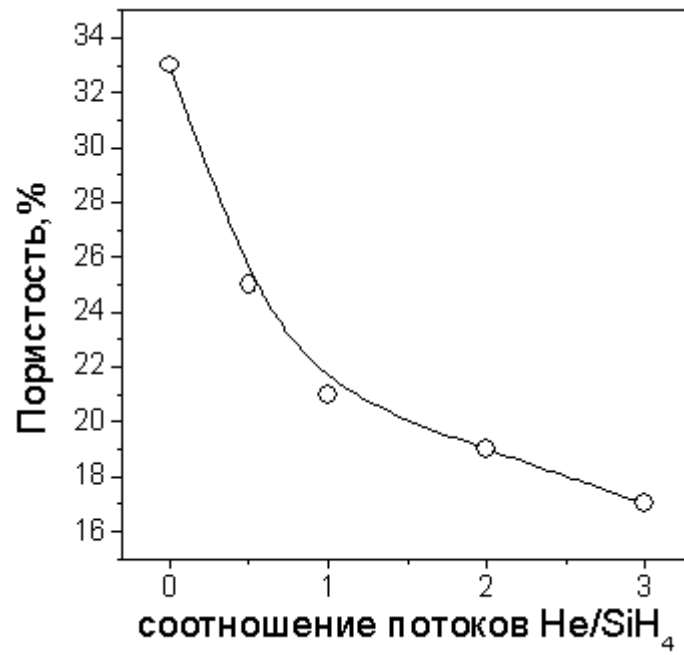


Рис. 2.27. Влияние добавок гелия в реакцию смесь на пористость слоев SiO₂, полученных при 50°C [121].

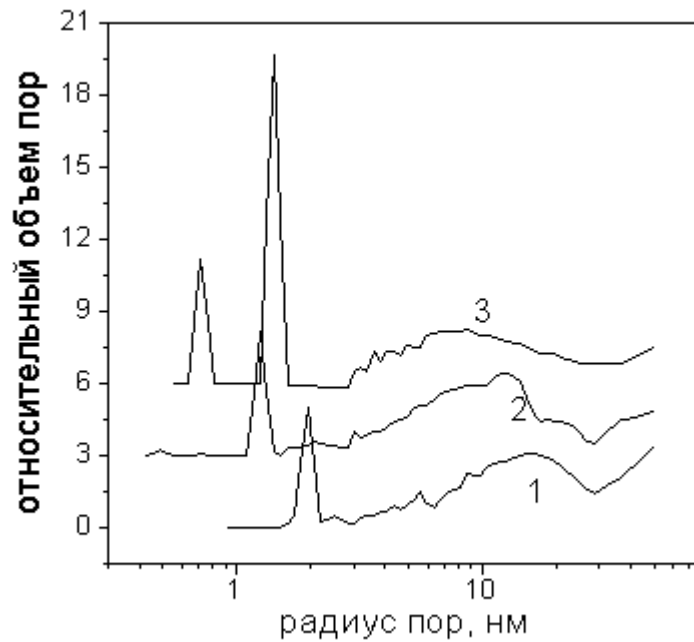


Рис. 2.28. Влияние добавок He в реакцию смесь на распределение пор по размерам; соотношение реагентов в потоке $\text{SiH}_4:\text{N}_2\text{O}:\text{He}$ (1) 1:1:0, (2) 1:1:2, (3) 1:1:3. Температура синтеза $T = 50^\circ\text{C}$. Кривые сдвинуты друг относительно друга по оси Y для наглядности [121].

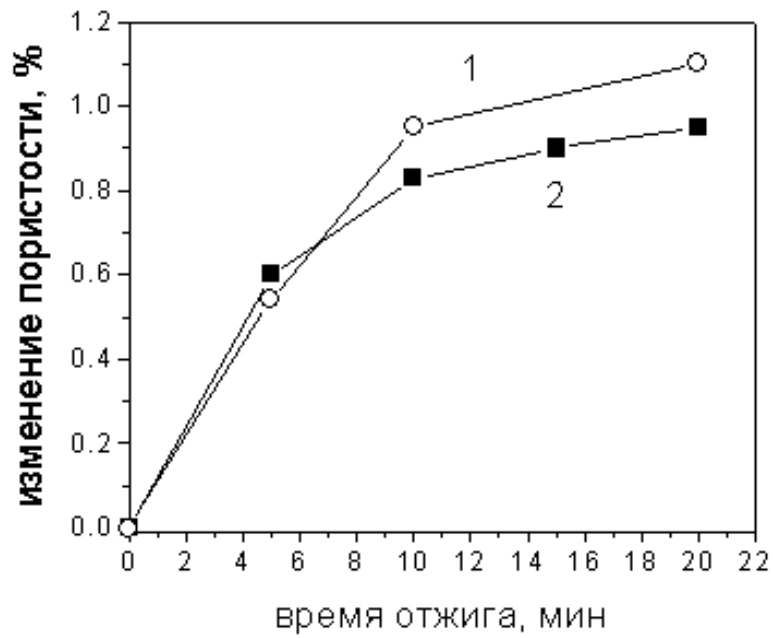


Рис. 2.29. Зависимость пористости пленки от времени отжига для (1) пленки, синтезированной при $T=40^{\circ}\text{C}$, отожженной при 120° ; (2) пленки, синтезированной при $T=20^{\circ}\text{C}$ и отожженной при 170° [121].

Активация ВЧ-разрядом одного из реагентов (в данном случае N_2O) позволяет влиять на процессы образования этих промежуточных продуктов. Как было сказано выше, такими промежуточными частицами могут быть силанон $H_2Si=O$, кремнистая кислота $H(OH)Si=O$, а также другие соединения, содержащие двойную связь.

Подбирая соотношения реагентов (состав газовой смеси) и мощность ВЧ-разряда, можно получать в газовой фазе кластеры определенного среднего размера. В дальнейшем рост пленки происходит в результате адсорбции с последующими превращениями адсорбированных кластеров на поверхности. Процессы на поверхности сильно зависят от температуры подложки. С увеличением температуры увеличивается вероятность реакции между образовавшимся кластером и подложкой. Это означает, что реакция идет не только по активным центрам, но и по всей поверхности. С уменьшением температуры рост идет в основном по активным центрам, что приводит к образованию пленок с более разветвленной структурой. При более высоких температурах подложки происходит дополнительный нагрев газовой фазы (реакционной зоны) около подложки, что также приводит к уменьшению среднего размера кластера.

Оценку диэлектрической проницаемости (ϵ) пленок по полученной пористости можно произвести, используя уравнение Клаузиуса-Моссотти. Это уравнение применимо для пористых материалов: $(\epsilon_c - 1)/(\epsilon_c + 2) = (1 - P)(\epsilon_o - 1)/(\epsilon_o + 2)$.

Используя это уравнение, мы оценили ϵ , которое для синтезированных нами слоев составляет 1.67 - 1.70. Для применения пленок в электронной промышленности важны пористость, толщина и однородность получаемых слоев. На рис. 2.30 (1) показано распределение пор по размерам для пленок толщиной 1 мкм, общая пористость которых составляет 61%. На этом же рис. 2.30 (2), для сравнения, показано распределение пор для пленки толщиной 0.5 мкм. Эта пленка изготовлена из ксерогеля (Nanoglass) по золь-гель технологии, ее пористость составляет около 70%. Из этих данных видно, что слои, полученные по золь-гель технологии, имеют поры меньшего размера.

Химические превращения при плазмохимическом осаждении диоксида кремния.

Особенность плазмохимического осаждения диоксида кремния по сравнению с обычным осаждением из газовой фазы заключается в том, что в разряде возникает высокая концентрация атомарного кислорода при разложении N_2O . При этом основными каналами расходования силана становятся его реакции с атомарным кислородом ($SiH_4 + O \rightarrow SiH_3 + OH$) и с образующимся при этом гидроксильным радикалом ($SiH_4 + OH \rightarrow SiH_3$

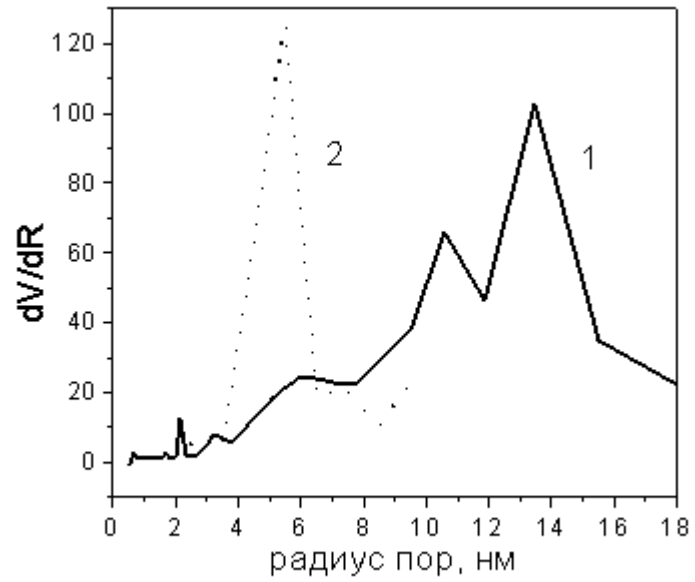


Рис. 2.30. Распределение пор по размерам для пленок, (1) осажденных из газовой фазы (общая пористость 61%) и (2) полученных по золь-гель технологии (общая пористость 70 %) [121].

+ H₂O), и в условиях избытка кислорода силильный радикал превращается в SiO и далее в SiO₂, переходящий на поверхность (см. схему на рис. 2.22). В отличие от обычного осаждения, в плазмохимическом процессе практически исключается участие воды в газофазной полимеризации и несущественными становятся стадии начального термического распада силана (с образованием SiH₂) и реакции соединений, содержащих двойные связи (например, H₂Si=O). Рост пленок при плазмохимическом осаждении происходит при преобладании канала, ведущего к образованию SiO₂. Элементарные стадии процесса показаны в табл. 2.3 (значения некоторых констант скорости, отсутствующие в базе данных [157], были оценены по аналогичным реакциям на основании сравнения энергий связи, поэтому могут применяться только для качественных выводов). При этом пористость формирующихся пленок определяется процессами, идущими на поверхности при попадании на нее образовавшегося в газовой фазе SiO₂, а также энергией бомбардирующих ионов.

Таблица 2.3. Элементарные стадии процесса плазмохимического образования диоксида кремния в присутствии N₂O (N₂O → N₂ + O)

<i>Стадия</i>	<i>Константа скорости, см³/с (бимол.) или с⁻¹ (мономол.)</i>
SiH ₄ + O → SiH ₃ + OH	3.0·10 ⁻¹²
SiH ₃ + O → SiH ₂ + OH	6·10 ⁻¹²
SiH ₃ + O ₂ → :Si(OH) ₂ + H	8.19·10 ⁻¹² (*)
:Si(OH) ₂ → SiO + H ₂ O	1·10 ⁻¹
SiO + OH → SiO ₂ + H	1.1·10 ⁻¹²
H + O (+ M) → OH (+ M)	3.0·10 ⁻¹⁶
O + O (+ M) = O ₂ (+ M)	1·10 ⁻¹⁶
SiH ₄ + OH → SiH ₃ + H ₂ O	1.21·10 ⁻¹¹
SiH ₄ + H → SiH ₃ + H ₂	2.5·10 ⁻¹²
H + O ₂ → HO ₂	1.2·10 ⁻¹³
H ₂ + OH → H + H ₂ O	2.5·10 ⁻¹⁴
O + OH → O ₂ + H	3.3·10 ⁻¹¹

Поэтому применение в качестве разбавителя более легкого газа – гелия (вместо аргона) приводит к образованию пленки с меньшими размерами структурных элементов - с большим количеством мелких пор, при этом с большой общей пористостью.

Таким образом, прослежены химические особенности плазмохимического осаждения диоксида кремния. На основании полученных результатов можно утверждать, что при помощи плазменного осаждения из газовой фазы можно получать пленки толщиной несколько микрометров, с малой диэлектрической проницаемостью и пористостью около 60 %. Используя разработанный нами для этой цели планарный реактор особой геометрии, мы

показали, что, изменяя условия осаждения, можно управлять пористостью образующихся пленок.

2.2.5. Роль лапласовского давления в формировании структуры тонких слоев на основе диоксида кремния.

Как было отмечено выше, пленки, осажденные при температуре 150-200 °С, претерпевают структурные изменения в процессе роста и при отжиге при температурах выше 250 °С. Рассмотрим превращения, которые происходят в таких тонких пленках. Ниже будет показано, что при описании кинетики уменьшения объема пленки при отжигах необходимо учитывать роль лапласовского давления в образованных порах.

Известно, что понижение температуры осаждения приводит к изменению состава и структуры получаемых слоев, в частности, к увеличению общей пористости получаемых пленок. Последующий отжиг изменяет пористую структуру пленки, существенно уменьшая ее пористость, причем здесь важна не только температура отжига, но и время отжига. Для получения пленок в нашей работе использовали метод Cat-CVD [165-167]. Он интересен тем, что позволяет нагревать специальной нагревательной нитью только объем газовой фазы, а конденсация происходит на холодной подложке. Образовавшиеся в газовой фазе фрагменты (частицы) диоксида кремния, попадая на поверхность подложки, практически не претерпевают структурных изменений, поскольку температура подложки близка к комнатной. В газовой фазе образуются достаточно крупные полимерные частицы, размер которых зависит главным образом от давления в реакторе и температуры нагреваемой нити.

Как было сказано выше, основной топологической единицей, определяющей средний порядок в стеклообразном SiO_2 и аморфных пленках диоксида кремния, являются тридимидные группировки [144]. Кластеры, возникающие в газовой фазе, могут состоять из нескольких связанных полиэдров. На поверхности такие кластеры уже не претерпевают существенных структурных превращений при низкой температуре. Пористая структура образующейся пленки определяется в этом случае размерами и расположением этих кластеров. Полученные таким образом слои обладают высокой пористостью и при этом кинетически находятся в устойчивом состоянии. Наиболее характерным их свойством является эффект уплотнения при проведении отжигов, сопровождающихся уменьшением толщины диэлектрического слоя, изменением показателя преломления до значения, характерного для стехиометрических слоев диоксида кремния.

Исследовались низкотемпературные слои $\text{SiO}_x\text{:OH:H}$, получаемые окислением моносилана в неизотермическом реакторе методом Cat-CVD. Температура нагреваемой

углеродной нити составляла $T=1350$ °С, давление в реакторе $p = 1.33-13.3$ Па, температура удаленной от нити подложки не превышала $T=20$ °С.

Исходные образцы имели показатель преломления $n=1.38-1.39$, что соответствует ~13-15% пористости. Средний размер пор, определенный с помощью адсорбционной эллипсометрической порометрии [175], составил 4.5 нм. На рис. 2.31 показано распределение пор по размерам для исходной пленки и оттоженной при $T=300$ и $T=200$ °С.

Обобщенные экспериментальные результаты по уплотнению диэлектрических слоев во всем температурном интервале приведены на рис. 2.32-А. При этом наблюдалось два разных процесса уменьшения толщины слоев с разными энергиями активации: $E_1 = 0.96$ кДж/моль и $E_2 = 34\div 38$ кДж/моль. Если второй процесс уменьшения толщины слоя при температуре отжига выше 1000 °С обусловлен процессом испарения самой пленки двуокиси кремния, то структурная деформация, характерная для первого процесса (отжиг при температуре ниже 1000 °С), связана с уменьшением размера пор. Именно в этом процессе необходимо учитывать роль лапласовского давления в порах. Учет лапласовского давления в порах может оказаться полезным в понимании процесса формирования пористой структуры диэлектрических слоев, получаемых из газовой фазы в различных типах CVD-реакторов.

На рис. 2.32-Б приведены типичные временные зависимости по уплотнению диэлектрических слоев при различных температурах отжига, из которых видно: 1) скорость уплотнения при фиксированной температуре быстро уменьшается, 2) эффект уплотнения обладает памятью (важна предыстория), уплотнение при более высокой температуре начинается с той толщины, которая была достигнута при предыдущем отжиге. Качественное описание наблюдаемого эффекта уплотнения пористых аморфных слоев рассмотрим в рамках модели изолированной поры Френкеля [168, 169]. Известно, что давление, приложенное к поверхности одиночной сферической поры, радиус которой R , определяется лапласовской формулой: $P_R = 2\gamma/R$, здесь γ есть поверхностное натяжение (энергия) вещества, в котором расположена пора. Применим это уравнение для оценки давления, которое получается в поре радиусом 10 нм. Для SiO_2 , в котором пора может рассматриваться как самостоятельная структурная единица, $\gamma=300$ эрг/см², т.е. давление составляет порядка 50.7 МПа, что в принципе может быть достаточно для пластической

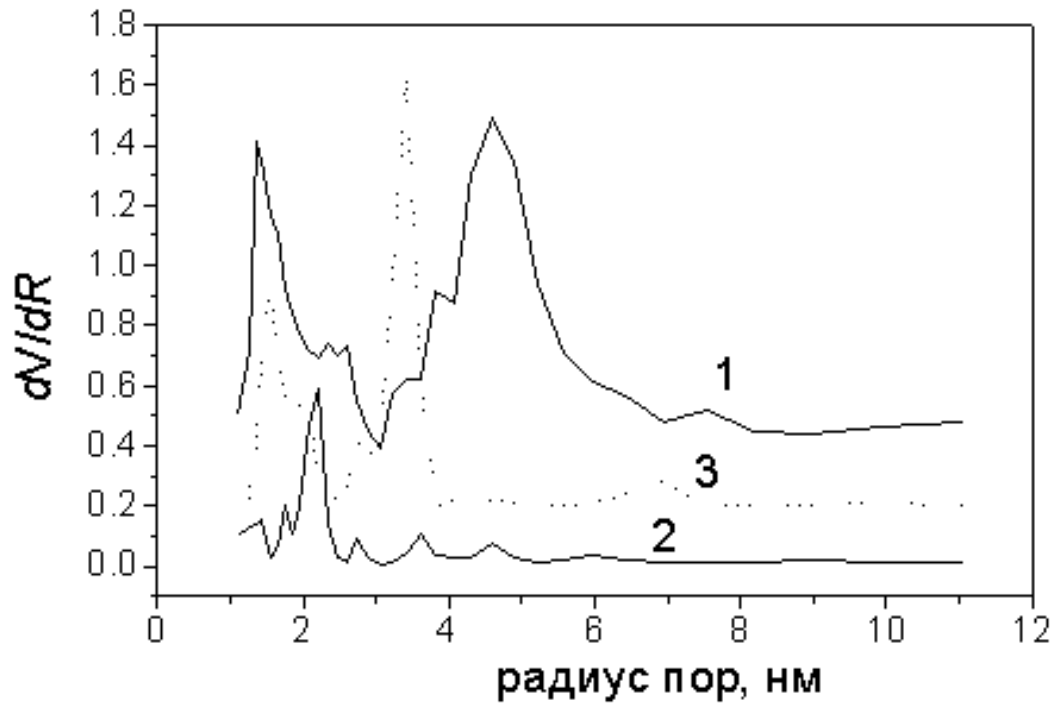


Fig. 2.31. Распределение пор по размерам: 1- исходные слои. 2- слои, отожженные при $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3- слои, отожженные при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [274].

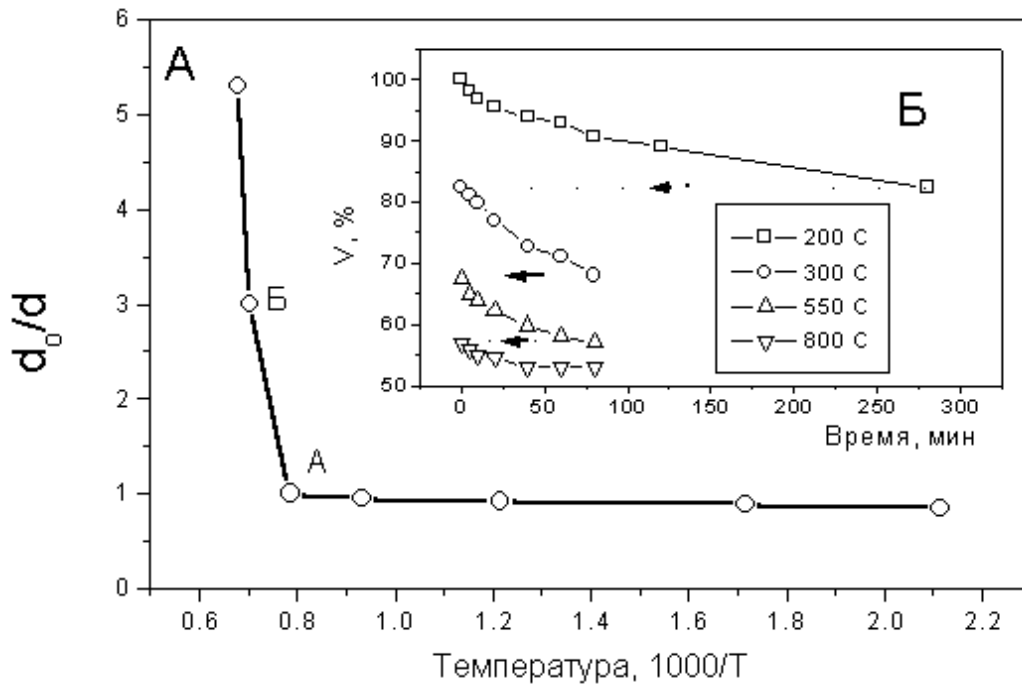


Fig. 2.32. Изменение толщины пленки при различных температурах отжига -А, на вставке (Б) показано, как меняется объем пленки при отжиге во времени при разных температурах [274].

деформации, учитывая факт существования в диэлектрических слоях пор меньшего диаметра, в нашем случае мезопоры радиусом 4.5 нм, а также наличие микропор радиусом меньше 1 нм. Однако напряжения, достаточные для пластического деформирования поры, должны быстро убывать по мере удаления от ее поверхности, но могут быть вполне достаточными для вязкого, диффузионного течения материала, окружающего пору. Идея капли пустоты принадлежит Б.Я. Пинесу [170]. Эту задачу о заплывании изолированной поры для аморфных тел решил Френкель [168]: $R_t = R_o - 3\gamma t/4\eta$, где R_o - начальный радиус поры, R_t - её радиус к моменту времени t , η - коэффициент вязкости ($\eta = kT/Da$, где D коэффициент диффузии, a - расстояние между атомами). Очевидно, что вязкостное заплывание поры полностью происходит при $R_t = 0$: $\tau \approx \frac{4}{3} \cdot \frac{\eta}{\gamma} R_o = \frac{4}{3} \cdot \frac{kT}{D \cdot \gamma \cdot a} R_o$, то есть $\tau \approx R_o$

. Таким образом, можно видеть, что время вязкого заплывания одиночной поры определяется начальными значениями параметров R_o , a и η , а радиус поры уменьшается во времени с постоянной скоростью. В реальном случае, при наличии в плоском уплотняющем слое толщиной d и площадью S некоторого хаотически распределенного ансамбля (количества) N пор, скорость уменьшения объема пор падает со временем. Это означает, что либо уменьшается действующее давление P , либо возрастает вязкость стекла η . Конечно, оба фактора могут действовать одновременно.

Действительно, давление, которому подвержена система, есть отношение поверхностной энергии всех пор к объему (W/V). Величина избыточной энергии, обусловленной хаотически распределенными порами радиусом R , запишется как $W = 4\pi R^2 \cdot \gamma N$, а объем слоя $V = Sd$, тогда действующее давление при самопроизвольном сжатии пропорционально:

$$P \approx \frac{R^2 \gamma N}{S \cdot d} \sim R^2 \gamma \rho \quad 2.16,$$

где $\rho = N/Sd$ имеет смысл пористости. Важно, что с уменьшением радиуса пор действующее давление убывает. Присутствие множителя пористости в выражении 2.16 означает, что процесс заплывания пор в ансамбле со временем должен замедляться. Таким образом, при глобулярной структуре пористой пленки, получаемой в низкотемпературных условиях, происходит замедление процесса уплотнения. Именно это наблюдается экспериментально (см. рис. 2.32-Б), то есть при заданной температуре отжига процесс уменьшения радиуса пор останавливается, и связано это с уменьшением действующего давления, которое компенсируется вязкостью пленки. Также нужно отметить, что вязкость пленки увеличивается с уменьшением пористости и уменьшается с увеличением температуры:

$\frac{1}{\eta} = Ae^{-E_a/kT}$. Если в аморфных телах заплывание (течение вещества) происходит под

влиянием разницы капиллярных сил на участках системы с различной кривизной, то в кристаллических телах преобладающим является пороговый механизм течения. Необходимо, чтобы лапласовские силы, пропорциональные γ/r , превысили некоторую пороговую величину $v^* = Gb/r_p$, где G - модуль сдвига, b - вектор Бюргерса.

Из распределения пор по размерам, показанного на рис. 2.31, видно, что в исходной пленке имеются поры в основном двух размеров (кривая 1), средний радиус которых 1.35 нм и 4.6 нм. Исходя из глобулярной модели, считаем, что образование пор происходит при контакте глобул, а плотная упаковка образует поры минимального размера. При этом мелкие поры - горловины "бутылкообразных" пор, и по этим порам можно определить минимальный размер глобул, образовавшихся в газовой фазе, минимальный размер которых составляет около 5.8 нм. При спекании поры большего диаметра начинают сжиматься, в то время как узкие места пор либо не меняются, либо начинают расширяться. Эта модель хорошо подтверждается показанными кривыми распределения пор по размерам, из которых видно (кривая 2, рис. 2.31), что произошло уменьшение среднего радиуса пор от 4.6 до 2.2 нм, при полном отжиге - точка А на кривой рис. 2.32а. Исчезновение пор малого размера (1.35 нм) не означает, что они просто уменьшились в размере и сомкнулись. Согласно предложенной выше модели, вероятней всего произошло увеличение радиуса горл до размеров действительных пор (смыкание с порой большего размера) . Интересно отметить, что если отжиг проводить не полностью (температура около 200 °С, точка В на рис. 2.32а), то видно (кривая 3, рис. 2.31), что происходит уменьшение пор радиусом 4.6 нм до 3.4, в то время как поры радиусом 1.35 нм меняются незначительно.

Таким образом, при образовании пленки, как в процессе роста, так и при отжиге, необходимо учитывать лапласовское давление в порах. Показано, что замедление процесса уплотнения пленки при определенной температуре отжига возможно в случае глобулярной структуры пленки; это замедление связано с уменьшением действительного давления в порах, зависящего от размера пор.

2.2.6. Фрактальность как структурная характеристика тонких пленок

В последние годы большое внимание уделяется изучению объектов, имеющих фрактальные структуры, особенностью которых является их самоподобие (self-similar). Фракталы позволяют нам создавать сложные формы путем простых итерационных процедур, с помощью фракталов можно придать структуру хаосу, поэтому нелинейность и фракталы являются геометрией хаоса. Фрактальный агрегат каждого вещества формируется при определенных физических условиях, которые до конца не поняты. Тем не менее то, что уже известно, дает возможность использовать законы образования фрактальных агрегатов для создания материалов с необычными физическими свойствами. Так, можно создавать материалы, способные поглощать электромагнитное излучение в достаточно широком диапазоне длин волн, новые красители, жидкокристаллические системы, наноструктуры, твердые вещества с пористостью до 99%.

В работах [111, 171-173] показано, что нерегулярные, шероховатые поверхности многих аморфных материалов имеют фрактальную структуру. Как правило, фрактальными являются поверхности, получаемые при диффузионно-контролируемой агрегации, полимеризации, при осаждении из газовой фазы. Поверхностная фрактальная размерность используется как характеристика шероховатости поверхности и может изменяться в диапазоне $2 \leq D \leq 3$.

В настоящей работе впервые исследовано влияние температуры газовой смеси, при котором ведется осаждение, на пористую структуру и свойства поверхности слоев диоксида кремния, получаемых при низкой температуре. Обсуждается роль газофазных стадий окисления моносилана в процессе образования слоев диоксида кремния при низкой температуре и низком давлении.

Первые наблюдения фрактальной структуры вещества были связаны с образованиями, которые формируются в атмосфере инертных газов и состоят из микроскопических кластеров (скоплений) твердой фазы. Такие кластеры образуются в результате испарения, например, железа, цинка, оксида кремния и т. д. и последующей конденсации паров этих веществ при охлаждении в окружающем газе, гасящем кинетическую энергию атомов. Диффундируя и сталкиваясь, атомы соединяются между собой и образуют малые кластеры, которые затем слипаются в агрегаты, оседающие на стенках реакционной камеры. Средний размер кластеров находится в пределах 2-8 нм. Такие образования являются довольно рыхлыми и пористыми.

В 1981 году Т. Виттен и Л. Сандер [174] предложили простую модель диффузионной агрегации частиц. В рамках этой модели фрактальная структура из частиц формируется следующим образом. Пусть ограниченное двумерное пространство разделено на множество

квадратных ячеек. В одну из ячеек помещается частица, которая служит зародышем фрактальной структуры. В математическом смысле это точка, в физическом - атом, молекула или кластер, состоящий из 102-104 атомов. Затем в случайно выбранную ячейку помещается другая частица, которая начинает двигаться по клеткам также случайным образом. Если частица при своем движении достигла границы пространства, то она отражается от нее и продолжает движение до тех пор, пока не окажется в соседстве с первой частицей. Тогда она останавливается и закрепляется в данной ячейке, а в пространство запускается следующая частица. После многократного повторения описанного процесса образуется ветвистая структура, где каждая частица после соответствующего блуждания нашла своего соседа. Такая ветвистая структура, состоящая из частичек, получила название фрактального агрегата. Модель блестяще подтверждается многочисленными экспериментами, к изложению которых мы переходим.

В настоящей главе детально исследовано влияние давления газовой смеси, при котором ведется осаждение, на пористую структуру и свойства поверхности слоев диоксида кремния, получаемых при низкой температуре. Обсуждается роль газофазных стадий окисления моносилана в процессе образования слоев диоксида кремния при низкой температуре и низком давлении.

Исследовались слои диоксида кремния толщиной 130-150 нм, которые получались окислением моносилана кислородом в проточном изотермическом реакторе. Отношение поверхности реактора к его объему (S/V) в зоне осаждения составляло $2,2 \div 2,4 \text{ см}^{-1}$. Задание и контроль скоростей газовых потоков, а также задание давления и его измерение обеспечивались с точностью $\pm 2\%$. В качестве исходных реагентов использовались электролитический кислород из баллона и моносилан, в котором содержание примесей было менее 1%. Осаждение проводили при температуре 150°C , соотношении концентраций $[\text{O}_2]/[\text{SiH}_4] = 1 \div 2$ и давлениях газовой смеси от 66.7 до 160.0 Па. Указанный диапазон давлений ограничен тем, что в этих условиях при давлениях ниже 66.7 Па пленки не растут, а при давлениях выше 160 Па в зоне осаждения выпадает мелкодисперсный порошок (аэросил).

Для изучения пористой структуры слоев использовался вариант метода адсорбционной порометрии для тонких слоев. Изменение массы, обусловленное адсорбцией паров в тонких слоях, контролировалось с помощью кварцевых микровесов чувствительностью $\sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ г/Гц}$. В качестве адсорбата использовались пары толуола.

Исследуемые пленки наносились на поверхность кварцевого резонатора и одновременно на полированные кремниевые пластины для контроля толщин пленок с помощью эллипсометра. Измерения проводились при температуре 20⁰С.

Из адсорбционно-десорбционных кривых определяли общий объем пор и распределение пор по размерам, считая поры цилиндрическими. Обработку изотерм десорбции проводили модифицированным методом Робертса.

Площадь поверхности исследуемых слоев определялась адсорбционным методом: $\Sigma = n_m N_A \sigma_o$, где n_m - число молей адсорбируемого вещества на монослой, N_A - число Авогадро, σ_o - площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой. Величина площади нерегулярной (шероховатой) поверхности зависит от размера молекул адсорбата. Количество вещества, адсорбируемое на образце с фрактальной поверхностью, меняется по закону:

$$n \sim \delta^{-D} = \sigma^{-D/2}, \text{ где } D \text{ есть фрактальная размерность. [173]}$$

Количество адсорбированного вещества измеряли с помощью кварцевых микровесов. В качестве адсорбатов использовали ряд спиртов CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$, для которых известна величина поверхности, занимаемая при адсорбции одной молекулой. Полученные экспериментальные кривые хорошо аппроксимируются изотермами II типа (рис. 2.33), которые имеют на начальном участке точку перегиба и описываются уравнением БЭТ. Число молей адсорбированного спирта на монослой n_m определяли по начальному участку изотерм, предполагая, что точка перегиба соответствует монослойному покрытию. Такое допущение оправдано, хотя иногда может давать ошибку ~15%. Точку перегиба определяли следующим образом: по экспериментальным точкам строили уравнение БЭТ, подбирая соответствующие коэффициенты. Продифференцировав полученную функцию дважды и приравняв вторую производную к нулю, находили величину (P/P_o) , соответствующую точке перегиба. Затем находили величину n_m . Недостатком этого метода определения фрактальной размерности поверхности оказался весьма узкий диапазон эталонов площади σ - адсорбатов, которые можно было использовать. Тем не менее величина площади поверхности пленки при измерении в этом диапазоне эталонов изменяется примерно в 2 раза ($\sigma = 18\text{-}45 \text{ \AA}^2$, или $0.18\text{-}0.45 \text{ нм}^2$).

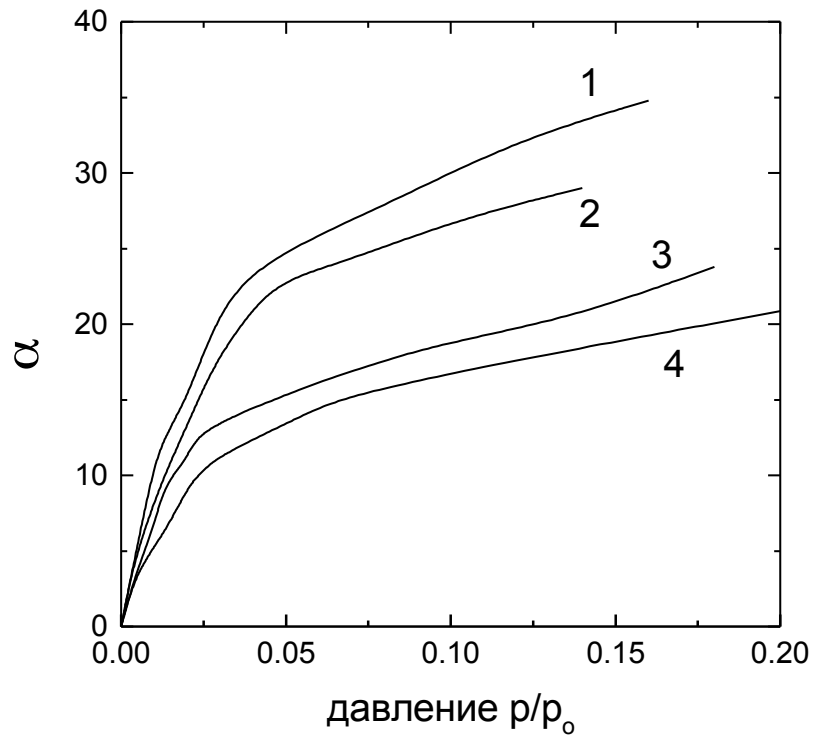


Рис. 2.33. Начальные участки изотерм адсорбции на слоях, полученных в реакторе $P=66.7$ Па. Использование разных адсорбатов: 1 - CH_3OH , 2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 3 - $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 4 - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ [113].

Экспериментальные результаты. На рис. 2.34 показано распределение пор по размерам для слоев толщиной 130-150 нм, полученных при давлениях 66.7, 106.6 и 160.0 Па. Видно, что характер распределения резко изменяется при повышении давления. Слои, полученные при $p = 66.7$ Па, содержат наибольшее количество сравнительно мелких пор, размерами от 2.7 до 5.5 нм. В слоях, полученных при $p = 160.0$ Па, основной объем занимают поры размером от 6.5 до 10 нм, а поры размерами от 2.7 до 5.5 нм не обнаруживаются.

На рис. 2.35 показано, как величина минимального размера пор, зарегистрированных в исследуемых слоях, зависит от давления газовой смеси, при котором проводится осаждение. В слоях, полученных при давлении 66.7 Па, самые мелкие поры имеют радиус 2.8 нм; в слоях, полученных при давлении 160.0 Па, минимальный размер зарегистрированных пор составляет 6.5 нм.

Для слоев, полученных при разных давлениях, из изотерм адсорбции (рис. 2.33) были определены величины монослойных покрытий n_m для 4-х спиртов, молекулы которых имеют размер σ от 0.18 до 0.35 нм² и для толуола ($\sigma \sim 0.45$ нм²).

На рис. 2.36 показана зависимость логарифма числа молей (lgK) адсорбата от логарифма площади адсорбируемой молекулы ($lg\sigma$), для разных давлений в реакторе. Величина наклона есть фрактальная размерность D . Видно, что с повышением давления синтеза величина D уменьшается. Полученные зависимости удовлетворяют соотношению: $n_m = \sigma^{-D/2}$ при значениях $D = 2.92 \pm 0.10$ ($p=66.7$ Па); 2.78 ± 0.12 ($p = 106.6$ Па) и 1.84 ± 0.12 ($p = 160.0$ Па). Это подтверждает наше предположение о том, что с повышением давления в реакторе рост пленки происходит путем осаждения более крупных частиц. При этом размер частиц можно оценить на основании данных, представленных на рис. 2.35. Исходя из размеров мезопор, возникающих в пленке, мы оценили размеры кластеров, возникающих в газовой фазе при заданном давлении, в предположении, что сферические кластеры одинакового размера образуют плотную упаковку. Результаты оценок приведены в таблице 2.3

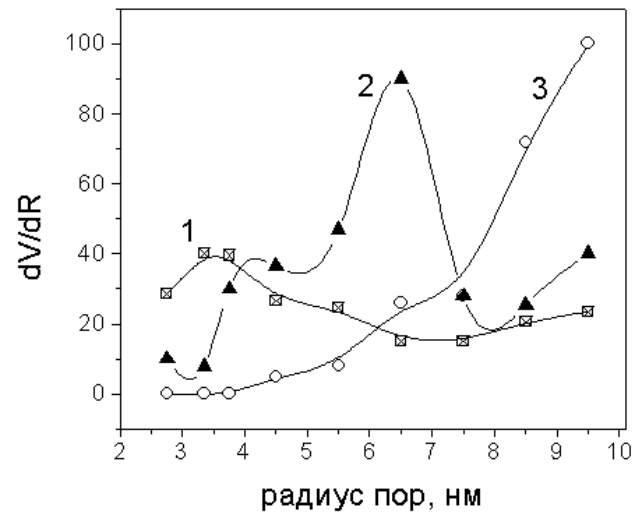


Рис. 2.34. Распределение пор по размерам для слоев, синтезированных при различных давлениях: 1 – 66.7 Па, 2 – 106.6 Па, 3 – 160.0 Па [113].

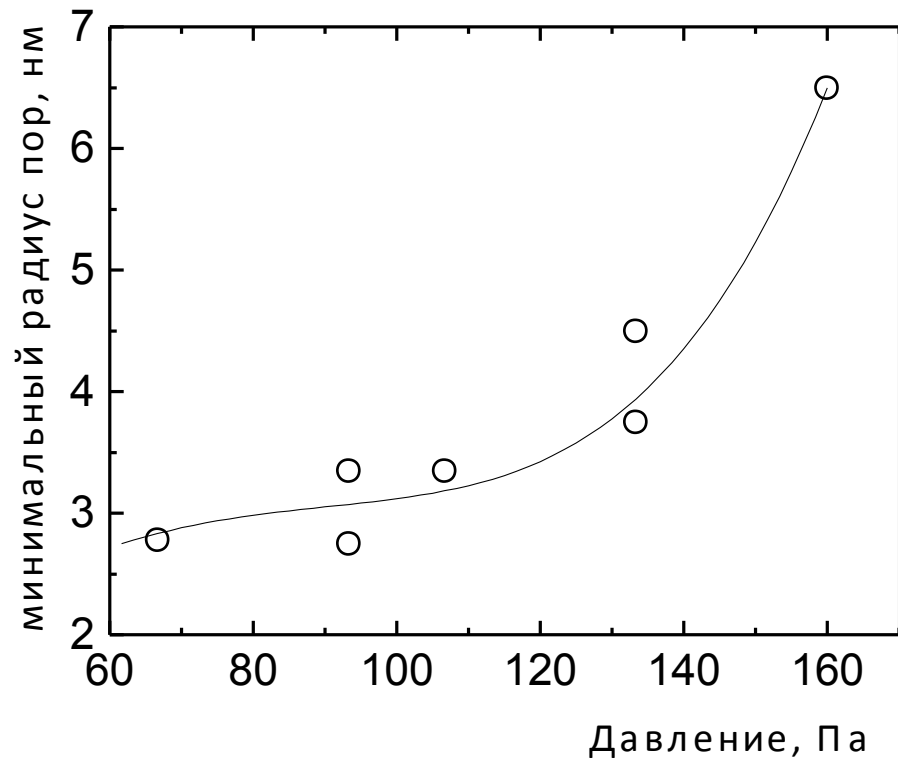


Рис. 2.35. Зависимость минимального радиуса пор в пленках от давления в газовой фазе при их осаждении. Температура осаждения 150 °С [113].

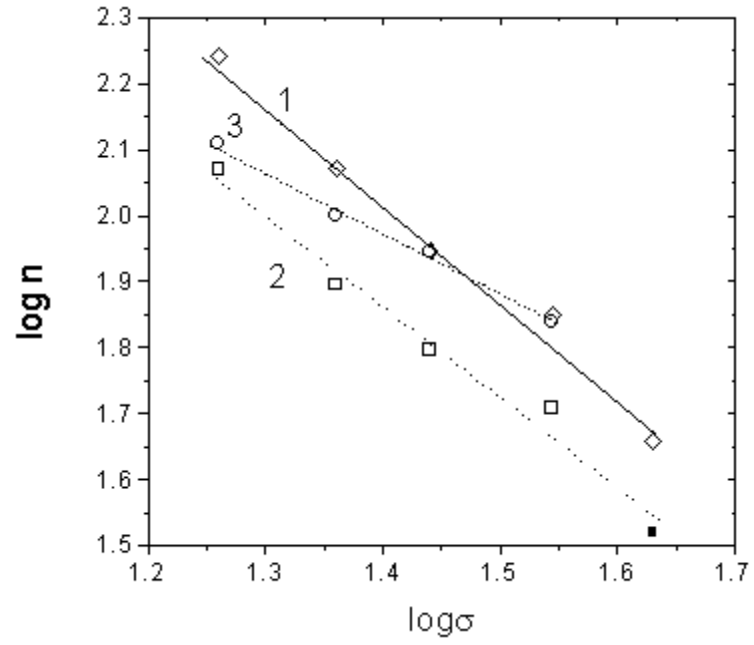


Рис. 2.36. Логарифмическая зависимость числа молей адсорбата от площади адсорбируемой молекулы для пленок, выращенных при разных давлениях. 1 – 66.7 Па, 2 – 106.6 Па, 3 – 160 Па [113].

Таблица 2.3. Оценочные значения радиусов кластеров.

Радиус поры (нм)	Радиус кластера (нм)
2.75	12.0
3.35	14.6
3.75	16.3
4.5	19.6
5.5	24
6.5	28.3
7.5	32.6
8.5	37
9.5	41.3

Выявленные особенности формирования пористой структуры пленок коррелируют с результатами исследования геометрических характеристик поверхности. Эксперименты показывают, что поверхности слоев, полученных при разных давлениях газовой смеси, существенно различаются.

Из рис. 2.36 видно, что, в диапазоне использованных эталонов площади, поверхности слоев, полученных при давлениях 66.7 и 106.6 Па, фрактальны. Фрактальная размерность поверхности этих слоев – 2.92 ± 0.10 и 2.78 ± 0.12 – близка к максимально возможному значению $D=3$. Это означает, что поверхность настолько неровна и пориста, что практически занимает некоторую объемную приповерхностную область. Действительно, исследования пористой структуры таких слоев показали, что глубина проникновения адсорбата в пленку составляет ~ 100 нм. Неровности на этих поверхностях по размерам сравнимы с размерами адсорбируемых молекул спиртов $\sigma \sim (0.18 \sim 0.45 \text{ нм}^2)$. Эти результаты показывают, что в исследуемых слоях присутствуют поры значительно меньшего размера, чем 2.7 нм, то есть определенная нами величина минимального радиуса пор в этих слоях 2.7 нм (рис. 2.34) завышена, поскольку используемый метод не позволяет регистрировать поры меньшего радиуса. Поверхность исследуемых пленок по степени неоднородности и пористости сравнима с поверхностью мезопористого силикагеля, которая исследовалась методами адсорбции, энергообмена и малоуглового рентгеновского рассеяния. Все методы показали, что поверхность крайне нерегулярна и шероховата, ее фрактальная размерность близка к 3.

В том же диапазоне эталонов площади фрактальная размерность поверхности слоев, полученных при $p = 160.0$ Па, близка к 2, то есть величина поверхности не зависит от размеров адсорбируемых молекул. Чтобы выяснить, является ли поверхность этих слоев фрактальной, и корректно определить величину фрактальной размерности, необходимо

значительно расширить диапазон эталонов площади σ в сторону их увеличения. В то же время полученные результаты указывают на то, что неоднородности поверхности этих слоев значительно больше по размеру, чем адсорбируемые частицы. Это согласуется с результатами измерения пористой структуры, приведенными на рис. 2.34, из которых видно, что в слоях отсутствуют мелкие поры, минимальный размер пор 6.5 нм. Это подтверждает наше предположение о том, что при $p = 160.0$ Па формирование слоев происходит из кластеров достаточно крупного размера, образующихся путем полимеризации в газовой фазе.

Таким образом, обнаружено, что поверхности низкотемпературных слоев, полученных при давлениях 66.7 и 106.6 Па, фрактальны. Фрактальность поверхности слоев свидетельствует о том, что образование пленок определяется диффузионным процессом. Кроме того, обнаружено, что степень шероховатости (нерегулярности) слоев существенным образом зависит от давления газовой смеси, при котором проводится осаждение. Характер изменения структуры поверхности слоев, полученных при разных давлениях, подтверждает наши представления об определяющей роли газофазных стадий в механизме формирования слоев.

Замечания по определению удельной поверхности. В литературе (см., например, [44]) при определении удельной поверхности методом БЭТ используют величину σ для различных адсорбатов и поверхностей. В ранних работах величину σ определяли, исходя из плотности вещества в жидком состоянии. Однако такие оценки приводили к аномальным результатам. Вычисленные величины поверхности одного и того же адсорбента существенно различались, если использовались величины σ , полученные для разных адсорбатов. По этой причине величину σ подбирали так, чтобы привести в соответствие друг с другом удельную поверхность, определенную как по этим адсорбатам, так и по азоту. В настоящее время азот используется как эталон. Это уменьшало расхождение, хотя не устраняло его полностью. В связи с этим мы полагаем, что наблюдаемые расхождения отчасти связаны с фрактальностью изучаемой поверхности. Нами были проанализированы результаты, представленные в книге, и было обнаружено, что с увеличением площади молекулы σ удельная поверхность уменьшается. Результаты некоторых вычислений показаны на рис. 2.37. Из них видно, что эта поверхность аналогична той, которую мы изучали на слоях, полученных при давлении синтеза меньше 133.3 Па.

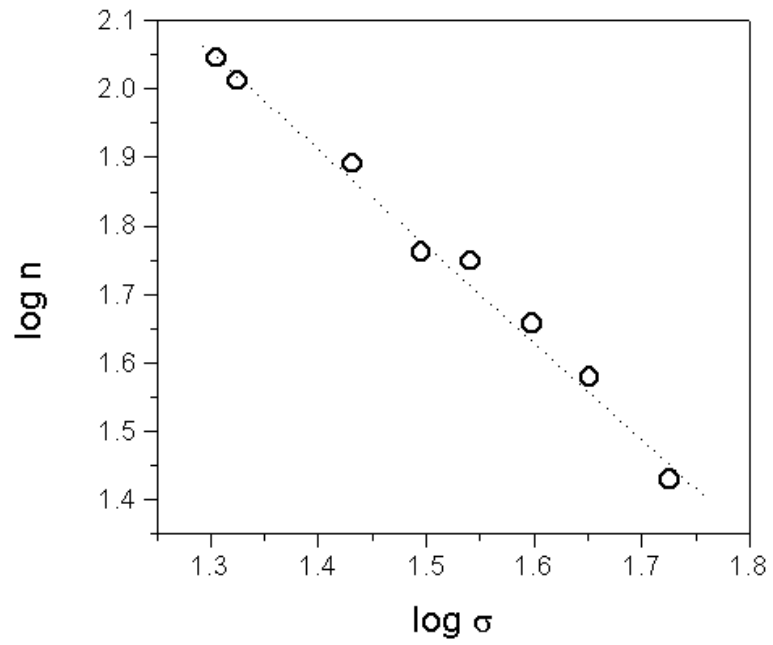


Рис. 2.37. Логарифмическая зависимость числа молей адсорбата от площади адсорбируемой молекулы для силикагелей, график сделан по данным из книги [44].

Заключительные замечания к главе 2.

При осаждении пленок диоксида кремния окислением силана увеличение температуры осаждения от 150 до 250 °С приводит к уменьшению относительного объема открытых пор в пленках в 5 - 6 раз. В данном температурном интервале выделяются две области - выше и ниже 200 °С - в которых формирование пористой структуры подчиняется существенно различным закономерностям: при температуре осаждения ниже 200 °С для пленок, полученных в одинаковых условиях, относительный объем открытых пор (α) зависит от толщины пленки, а при температуре выше 200 °С величина α практически не зависит от толщины пленки.

Обнаружено, что при температуре осаждения ниже 200 °С распределение пор по размерам зависит от давления. Увеличение давления приводит к увеличению минимального радиуса образующихся пор. При температуре выше 200 °С минимальный радиус пор практически не зависит от толщины пленки.

Во всем диапазоне исследованных условий осаждения (температура, давление) при увеличении толщины пленки наблюдается смещение распределения пор по размерам в сторону мелких пор.

Обнаружено, что при температуре выше 200 °С по мере роста пленки (при увеличении ее толщины) твердофазные реакции происходят в объеме пленки. Эти реакции приводят к увеличению плотности пленки, тогда как при температурах ниже 200 °С пористая структура пленок не меняется со временем и плотность пленки не увеличивается.

Рассмотрено влияние газофазных стадий окисления моносилана на формирование пористой структуры. Показано, что структура пленки определяется газофазными стадиями образования зародышей твердой фазы – кластеров. Предложены способы получения пленок диоксида кремния с требуемой пористостью. Плазмохимическими методами получены пленки с пористостью от нескольких процентов до 60 %.

Знание закономерностей формирования пористой структуры позволило получить пленки нитрида кремния с меньшими механическими напряжениями.

Добавление аммиака в газовую смесь при окислении силана приводит к увеличению скорости осаждения, степени превращения силана и к образованию более плотных пленок. Подтверждено, что вода, образующаяся как продукт окисления силана, играет важную роль в образовании промежуточных продуктов в газовой фазе, которые затем формируют пористую структуру пленок.

Показано, что при высоких температурах химические превращения происходят не только на поверхности и в приповерхностной области, но и во всем объеме тонкой пленки. Эти процессы обеспечиваются диффузией активных атомов и радикалов в объем пленки и десорбцией продуктов реакции. При низких температурах структурных изменений в пленках в процессе роста не происходит. Процесс формирования пленки можно представить как конкуренцию двух маршрутов: полимеризации в газовой фазе с дальнейшей коагуляцией в крупные кластеры (порошок аэросила) и образования тонкой пленки в результате адсорбции и реакции на поверхности.

При формировании структуры тонких пленок необходимо учитывать действие Лапласовских сил в порах, которые приводят к изменениям в структуре пленки. Показано, что поверхность пленок, полученных при низких температурах осаждения, фрактальна. Фрактальность является свидетельством диффузионно-контролируемого осаждения и может служить мерой неровности образующейся поверхности.

Глава 3. Тонкие пленки с функциональными группами как основа для твердотельных сенсоров

На молекулярном уровне адсорбция в пленках SiO_2 определяется взаимодействием адсорбата с поверхностными группами (силоксановые $\dots\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\dots$ и силанольные $\dots\text{Si}-\text{OH}$, образующиеся в результате взаимодействия с водой). Такая поверхность гидрофильна, т.е. пленки селективно адсорбируют воду. Для изучения общих механизмов адсорбционных взаимодействий необходимо вводить в структуры пленок различные функциональные группы и соответственно изучать адсорбцию веществ разной химической природы. Для этого удобно использовать пленки диоксида кремния как каркас, в который различными процедурами модифицирования вводятся функциональные группы, позволяющие селективно адсорбировать те или иные газы. Чувствительность (адсорбционная способность) получаемых слоев определяется поверхностной концентрацией адсорбционных центров, доступных для адсорбции необходимых адсорбатов. Для повышения чувствительности необходимо синтезировать слои с высокой пористостью и большой удельной поверхностью.

Один из первых примеров использования модифицированных алкиламинами полисилоксановых слоев для специфической адсорбции диоксида серы описан в работе [176]. Возможность селективной адсорбции SO_2 на таких слоях обусловлена тем, что диоксид серы, как слабая Льюисовская кислота, образует с аминами комплексные соединения донорно-акцепторного типа, где SO_2 служит акцептором.

Донорная способность аминов возрастает при переходе от первичных к третичным аминам [176,177]. Из квантовохимических расчетов электронной структуры комплекса, выполненных в работах [178-180], следует, что дипольный момент комплекса существенно превышает геометрическую сумму дипольных моментов составляющих молекул. Сравнительно большая величина дипольного момента объясняется переносом заряда на SO_2 , перераспределением заряда на алкилаmine и уменьшением электронной плотности на атомах водорода. Величина дипольного момента также зависит от типа заместителя: при замене метильной группы на этильную дипольный момент возрастает. Дипольные моменты адсорбционных комплексов были экспериментально измерены и рассчитаны в работе [181].

3.1. Получение пористых пленок золь-гель методом.

Рассмотрим молекулярные взаимодействия при селективной адсорбции на примере модифицированных слоев, полученных по золь-гель технологии. Вначале остановимся на выяснении механизма формирования пористой структуры таких слоев, а затем рассмотрим динамику адсорбции, связанную с пористой структурой пленки (диффузионные процессы в пленке).

3.1.1. Получение пористых слоев с функциональными группами и исследование их пористой структуры.

Для работы синтезировали слои на основе кремнийсодержащего соединения с аминными группами – диэтиламинопропилтриэтоксисилана (ДЭАПТЭС). Известно, что на процесс гидролиза и поликонденсации алкоксисиланов существенным образом влияют добавки кислот и щелочей. При этом меняется скорость процесса, а также размеры и структура образующихся полимеров [182]. В связи с этим мы исследовали влияние катализирующих добавок (кислоты и щелочи) на золь-гель процесс образования и на структуру (пористость) модифицированных полисилоксановых слоев, полученных при гидролизе и поликонденсации ДЭАПТЭС.

В качестве исходного вещества для синтеза модифицированных полисилоксановых слоев использовали дегидратированный ДЭАПТЭС - $(C_2H_5O)_3 - Si - (CH_2)_3 - N(C_2H_5)_2$.

Было приготовлено три спиртовых раствора с добавками H_2O , уксусной кислоты (HAc) и щелочи (NaOH). Соотношения компонентов в этих растворах были:

- 1) $CH_3OH : H_2O : DEAPTES = 192 : 15 : 1$;
- 2) $CH_3OH : H_2O : HAc : DEAPTES = 192 : 15 : 6 : 1$;
- 3) $CH_3OH : H_2O : NaOH : DEAPTES = 192 : 15 : 0,02 : 1$

Гидролиз и поликонденсация проходили при доступе воздуха при температуре 20 °С. Влияние вводимых добавок на закономерности гидролиза и поликонденсации исследовали с помощью жидкостного хроматографа “Милихром-1 со стандартной колонкой КАХ-2, заполненной обращенно-фазным сорбентом LiChrosorb (3 мкм). Элюент - смесь ацетонитрила с водой в соотношении 3:1, скорость элюирования 100 мкл/мин.

Пленки наносились на подложки из кремния путем центрифугирования полученных растворов полимерных продуктов с разной степенью полимеризации. Затем образцы выдерживали в парах растворителя в течение времени, которое необходимо для полного завершения процесса полимеризации. Окончательно образцы высушивали либо в эксикаторе

над CaCl_2 , либо в реакторе в атмосфере инертного газа (аргона) в течение суток и затем отжигали в вакууме 1 Па в течение одного часа при температуре 300°C.

Качество получаемых слоев контролировали с помощью эллипсометра. Было замечено, что прозрачные однородные пленки получаются только при условии, когда процесс полимеризации используемого раствора уже прошел более чем на 80 %. Если наносить пленки из раствора на более ранней стадии полимеризации, то процесс полимеризации продолжается на поверхности, причем реакция на поверхности идет быстрее, чем в объеме, при этом происходит испарение растворителя. Это приводит к появлению микротрещин на поверхности пленки и препятствует получению однородных слоев. В этом случае, чтобы получить однородные пленки, для завершения полимеризации процесс проводили в парах растворителя. Для этого подложку с нанесенной пленкой помещали в камеру с насыщенным паром растворителя (спирта).

Для ИК спектроскопических исследований пленки толщиной 1000 нм наносили на германиевую пластину с двух сторон. Спектры пропускания записывали на спектрометре Bruker IFS-113V в диапазоне частот от 400 до 1500 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} .

Для изучения пористой структуры слоев использовался метод адсорбционной порометрии. Изменение массы адсорбата при адсорбции контролировали с помощью кварцевых микровесов с чувствительностью $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ г/Гц. Метод позволяет определять объем открытых мезопор радиусом от 2 до 10 нм. Для определения пористости и удельной поверхности пленку толщиной 100 нм наносили с двух сторон на кварцевые резонаторы (микровесы).

Эллипсометрические измерения проводились на высоковакуумной эллипсометрической установке. Быстродействующий автоматический эллипсометр ЛЭФ-701 имел рабочую длину волны $\lambda = 632.8$ нм, угол падения луча на образец составлял $\phi_0 = 70^\circ$. Для эллипсометрических измерений пленку толщиной 100 нм наносили на кремниевую подложку с одной стороны.

Для определения диэлектрической постоянной полученных слоев при адсорбции SO_2 использовался встречно-штырьевой конденсатор, изготовленный на ситалловой подложке: расстояние между электродами 10 мкм, ширина электрода 10 мкм, общее число электродов 250, площадь структуры 7x7 мм. Исследуемую пленку толщиной до 1000 нм наносили поверх электродов. Схема сечения такой структуры показана на рис. 3.1. Емкость такой структуры рассчитывали согласно [183]. Общая емкость структуры равна $C_{\text{общ}} = C(N - 1)L$,

где N - число электродов, L - их общая длина, h - толщина исследуемой пленки, C - единичная емкость, которая равна $C = C_1 + C_2 + C_3$, где

$$C_1 + C_2 = \varepsilon_0 \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{2} \frac{\left(1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2\right)^{0.5}}{\frac{a}{b}}, \quad \text{а} \quad C_3 = \varepsilon_0 \varepsilon_3 \frac{h}{a}$$

На рис. 3.2 показано, как меняется время удерживания τ в зависимости от времени поликонденсации и коагуляции для трех типов растворов. На каждой из этих зависимостей можно четко выделить два участка, характеризующиеся разными скоростями процесса. На начальном участке (~1сутки) процесс идет с более высокой скоростью и наибольшая скорость наблюдается в кислой среде, а наименьшая - в нейтральной.

На рис. 3.3 (точки - в подписи к рис.) в качестве примера показаны два хроматографических пика, записанных в процессе поликонденсации раствора с добавкой НАс через 1 и 2 суток. Видно, что по мере развития процесса ширина пика увеличивается. Характерно, что на начальном участке, где скорость процесса максимальна, полуширина хроматографических пиков практически не изменяется.

3.1.2. Пористая структура слоев.

Общая пористость слоев сильно зависит от метода высушивания полимеризованного продукта и может составлять от 10 до 40 %. Общую пористость слоев P можно оценить по показателю преломления используя уравнения Клаузиуса -Моссотти:

$$(n_c^2 - 1)/(n_c^2 + 2) = (1 - P) (n_o^2 - 1)/(n_o^2 + 2),$$

где n_c , n_o показатели преломления исследуемого слоя и воздуха, соответственно.

Предполагалось, что показатель преломления плотного слоя (без пор) равен $n=1.5$, Размер и распределение пор, в основном, зависит от скорости полимеризации, которая определяется рН среды.

На рис. 3.4 представлено распределение пор по размерам для трех типов слоев, полученных из растворов (1), (2) и (3). Видно, что наибольшие по размерам поры образуются в слоях, полученных из раствора (2), содержащего добавки кислоты. В слоях, полученных без добавок (раствор 1), имеется большое количество мелких пор.

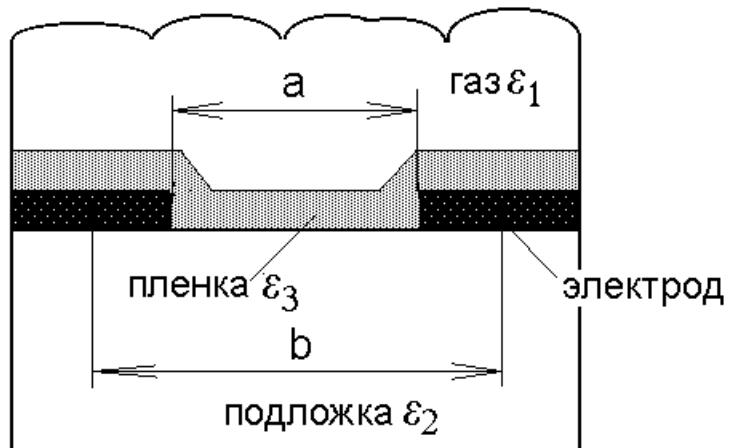


Рис. 3.1. Структура встречно-штырьевого конденсатора была предложена в работе [183]. Электроды изготавливались либо из золота (200 нм), либо из хром/никель, (10нм/200нм).

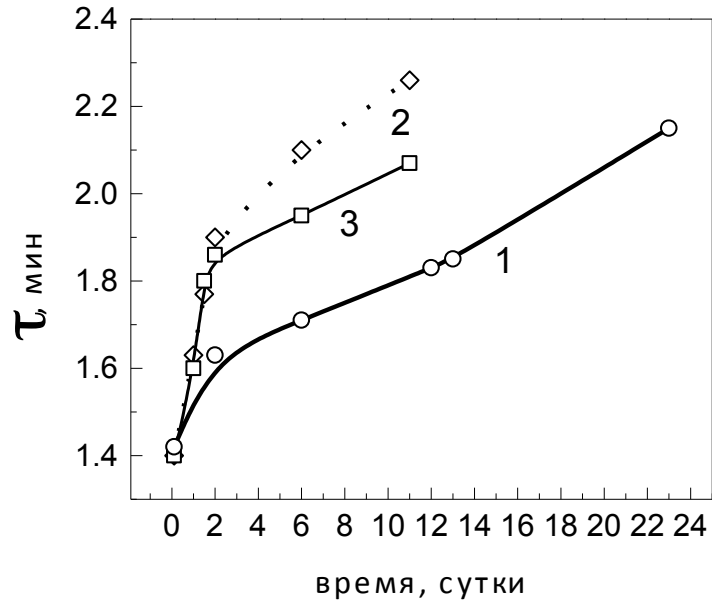


Рис. 3.2. Кинетика коагуляции растворов ДЭАПТЭС с различными добавками [275]:

1 - $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{ДЭАПТЭС} = 192 : 15 : 1$;

2 - $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HAc} : \text{ДЭАПТЭС} = 192 : 15 : 6 : 1$;

3 - $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} : \text{ДЭАПТЭС} = 192 : 15 : 0,02 : 1$

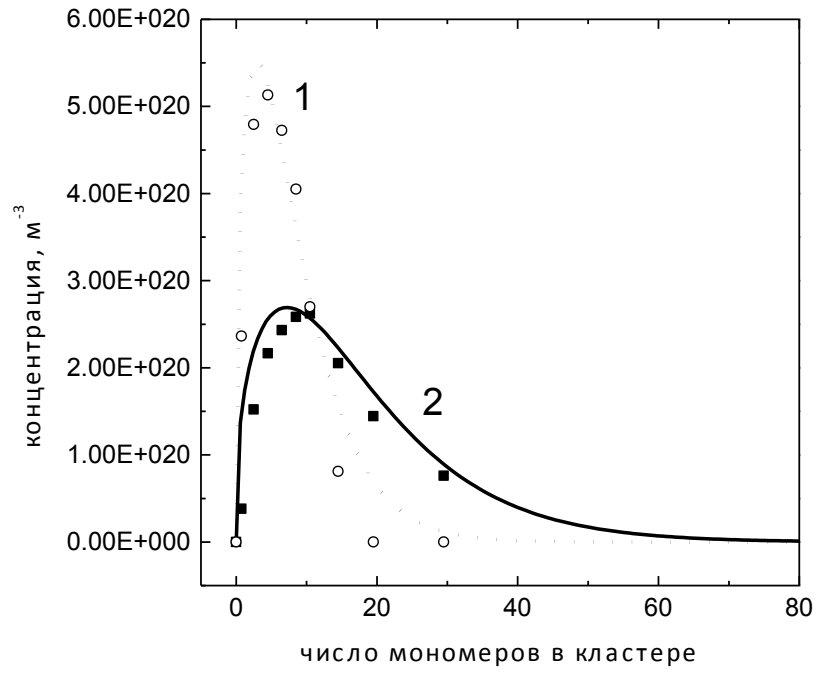


Рис. 3.3. Рассчитанные профили и экспериментальные зависимости концентрации кластеров от числа мономеров в кластере [275]: 1 – время коагуляции 24 часа, 2 - время коагуляции 48 часов.

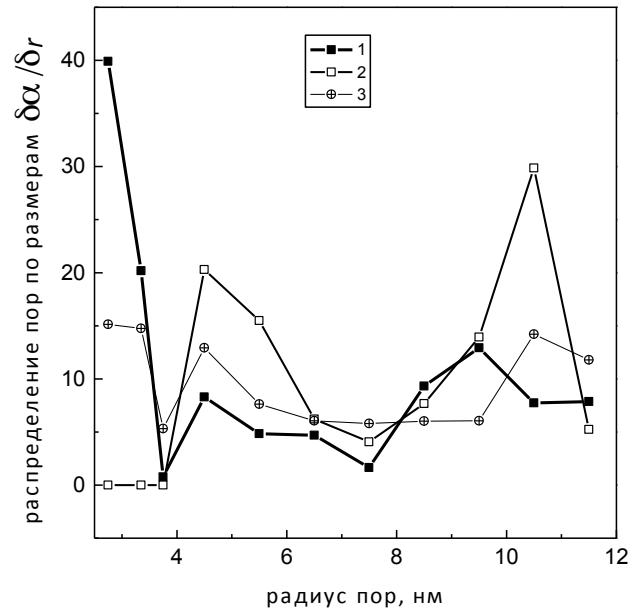


Рис. 3.4. Распределение пор по размерам в слоях, полученных из растворов трех типов [275].

3.1.3. Адсорбционная способность слоев.

Для оценки адсорбционной способности слоев по отношению к SO_2 использовался метод эллипсометрии. Измерения проводились как по однозонной, так и по двухзонной методикам. При решении обратной задачи эллипсометрии использовали двухслойную модель: изотропная поглощающая подложка ($N=3.865$, $K=0.023$) – прозрачная однородная пленка (n , d). Изучались пленки толщиной 100 нм, нанесенные на кремниевые подложки.

Напуск газа проводился в вакуумной камере, давление составляло 1330 Па. На рис. 3.5 показано, как меняется толщина при адсорции SO_2 на пленках, полученных из разных растворов.

Видно, что пленки, полученные из раствора (2), лучше всего адсорбируют SO_2 . Необходимо отметить, что наибольший эффект наблюдается, когда процесс поликонденсации практически завершился и пленки получали из полностью полимеризованного продукта.

Поскольку при образовании адсорбционного комплекса SO_2 с аминами сильно меняется дипольный момент и, соответственно, диэлектрическая проницаемость пленки, мы следили за изменением диэлектрической проницаемости пленки при адсорбции на ней SO_2 . Для этой цели использовали планарный встречно-штырьевой конденсатор, показанный на рис. 3.1.

Исследуемую пленку толщиной 1000 нм наносили поверх электродов. На рис. 3.6 показано, как меняется емкость исследуемой структуры при напуске в измерительную камеру газовой смеси $\text{SO}_2 + \text{Ag}$ в зависимости от концентрации, которая выражена в единицах ПДК SO_2 . Максимальная разовая предельно допустимая концентрация SO_2 (ПДК) составляет 0.5 мг/м^3 , что соответствует 0.175 ppm .

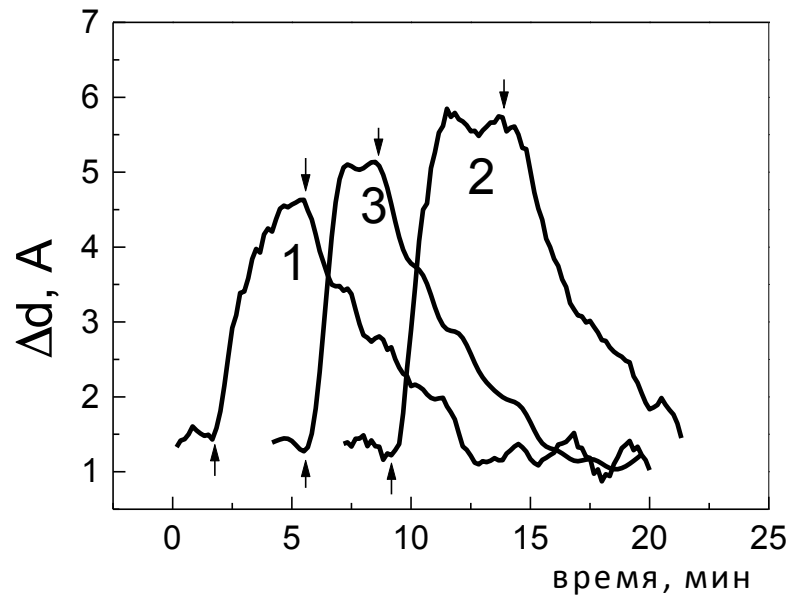


Рис. 3.5. Эллипсометрические измерения адсорбции SO_2 на слоях, полученных из растворов 1, 2, 3. Парциальное давление SO_2 в камере 1330 Па. Стрелка вверх обозначает напуск, стрелка вниз – откачку [275].

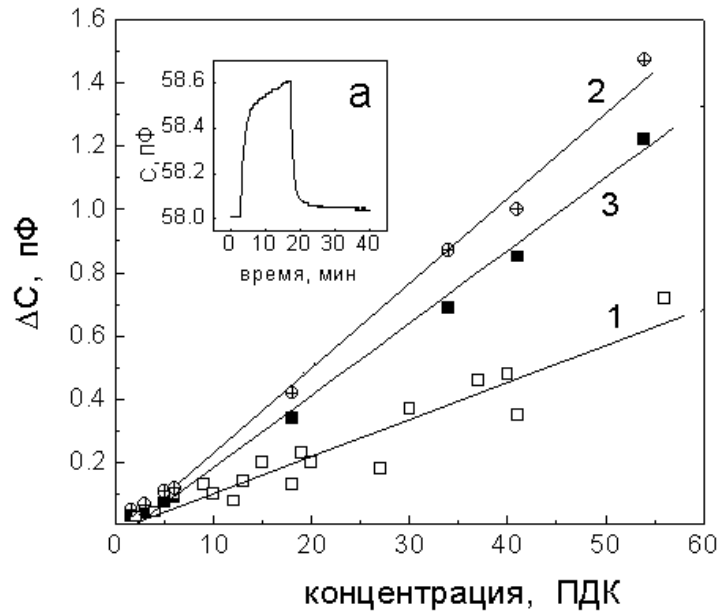


Рис. 3.6. Зависимость изменения емкости от концентрации SO_2 в камере, для пленок, полученных из растворов трех типов. На вставке показана кинетика адсорбции для пленок первого типа [275].

3.1.4. ИК спектроскопическое исследование образования пористых слоев.

На рис. 3.7 приведен записанный в вакууме спектр пропускания пленки, полученной из раствора (1). В спектре присутствуют полосы поглощения Si-O связей в полисилоксановой сетке в области 1100, 800 и 460 см^{-1} . Поглощение на частоте 1470 см^{-1} отнесено к деформационным колебаниям связей C-H в алкиламинах. В соответствии с [184], полосу поглощения в области 500-550 см^{-1} мы относим к образовавшимся циклическим силоксановым тетрамерам.

Результаты, представленные на рис. 3.2, четко показывают, что введение в исходные растворы добавок кислоты и щелочи сильно меняет скорость начальной быстрой стадии процесса. По-видимому, на этой стадии происходит быстрое образование и накопление некоторых начальных полимерных структур, которые затем медленнее объединяются в более крупные агрегаты.

В работе [184] показано, что на ранних стадиях процесса гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана происходит образование четырехчленных силоксановых колец. Четырехчленному кольцу в ИК спектре соответствует полоса поглощения при 550 см^{-1} . Резонно предположить, что поликонденсация ДЭАПТЭС идет аналогичным путем, то есть на начальной быстрой стадии процесса происходит образование четырехчленных колец - циклических тетрамеров. Вторая стадия - объединение циклических тетрамеров - более медленная, здесь наблюдается уширение пиков на хроматограмме, что свидетельствует о наличии полимерных кластеров разного размера.

Очевидно, что в ходе процесса гидролиза и конденсации распределение образующихся полимерных частиц (кластеров) по размерам зависит от скорости процесса и от глубины превращения. При хроматографическом исследовании время удерживания связано с размером получаемых кластеров, а ширина пика на хроматограмме содержит информацию о распределении этих кластеров по размерам.

Образование наиболее крупных кластеров происходит при введении добавок кислоты в спиртовой раствор ДЭАПТЭС, при этом наблюдается наибольшая скорость поликонденсации. Очевидно, что размеры образовавшихся кластеров определяют пористую структуру получаемых пленок. Из вышесказанного следует, что пористая структура исследуемых слоев существенным образом влияет на их адсорбционные свойства. По этой причине процессы адсорбции - десорбции продолжительны во времени. На адсорбционных кривых выделяются две стадии - быстрая, которая

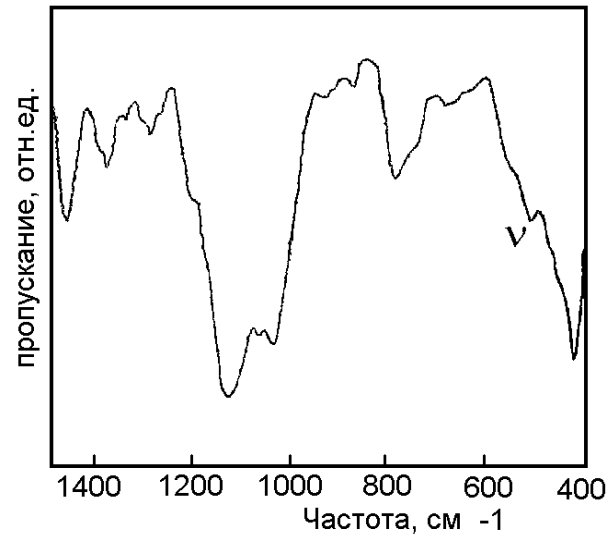


Рис. 3.7. ИК спектр пропускания пленок, полученных из раствора 1 [275].

характеризует образование адсорбционного комплекса на поверхности пленки, и вторая - более медленная стадия, скорость которой ограничивается диффузией адсорбата вглубь пленки. С увеличением размера пор и удельной поверхности скорость адсорбции на второй стадии увеличивается. В данном случае наименьшие поры наблюдаются у пленок, полученных при гидролизе в нейтральной среде, и в этом случае наблюдается наименьшая скорость второй стадии. И наоборот, при использовании полимера, полученного при гидролизе в кислой среде, вторая стадия наиболее короткая по времени и быстрая по скорости.

Для оценки константы скорости коагуляции решали систему коагуляционных уравнений Смолуховского [229]:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = -N_1 \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{1i} N_i$$

$$\frac{\partial N_l}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=l} \beta_{ij} N_i N_j - N_l \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{li} N_i$$

Здесь β_{ij} — скорость слипания частиц, $N_l(t)$ — концентрация частиц, состоящих из l мономеров. На рис. 3.3 сплошными линиями показаны результаты вычислений, а точками - экспериментальные результаты для процессов коагуляции в нейтральной среде. Поскольку мы ограничивались решением первых 300 уравнений (что соответствовало нашим оценкам размеров кластеров, образующихся в эксперименте), то мы решали систему дифференциальных уравнений прямым численным методом.

При решении уравнений Смолуховского для газовой фазы обычно предполагают, что две молекулы взаимодействуют при столкновении, а в растворе - если они сближаются на расстояние R , которое для большинства случаев можно было бы принять равным $2r$, где r - радиус молекулы. Однако в данном случае имеет место медленная коагуляция, и константа скорости коагуляции не будет определяться диффузией. Для таких медленных процессов обычно вводят коэффициент замедления. Полученное нами значение константы скорости коагуляции в нейтральном растворе составляет $K \sim 10^{-26} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$. При добавлении кислоты константа скорости увеличивается до $K \sim 10^{-22} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$, что указывает на медленную коагуляцию. Процесс протекает в кинетической области. Если бы процесс лимитировался диффузией, то константа скорости реакции составила бы $K \sim 10^{-19} - 10^{-20} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ ($K = 4\pi DR$, где D - коэффициент диффузии).

Таким образом, показано, что скорость поликонденсации зависит от pH среды. Пористость (распределение пор по размерам) слоев, полученных по золь-гель технологии, зависит от скорости поликонденсации, а общее количество пор - от способа высушивания

нанесенного полимера. Сделанные оценки констант скоростей реакций указывают, что процесс коагуляции протекает в кинетической области. Адсорбционные свойства полученных слоев зависят от их пористости.

В следующем разделе будут рассмотрены характеристики процесса адсорбции SO_2 на полученных пленках.

3.2. ИК-спектроскопическое исследование адсорбционного комплекса SO_2 с третичными аминогруппами в полисилоксановых слоях.

Из литературы известно, что в аддуктах, получаемых при взаимодействии SO_2 с аминами, связь имеет донорно-акцепторный характер [176, 177, 188]. На основании ИК-спектроскопического исследования таких аддуктов, изолированных в аргоновых и азотных матрицах, установлено, что SO_2 в этих соединениях является акцептором, а донорная способность аминов возрастает с увеличением числа метильных групп [176]. Для комплексов SO_2 с триметиламином (ТМА) в газовой фазе и в растворах гептана получены термодинамические и некоторые спектральные характеристики [177].

В теоретических работах [178-180] выполнены квантовохимические расчеты электронной структуры и энергий образования комплексов. Рассчитанная энергия связи для комплекса ТМА- SO_2 (46-63 кДж/моль) хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной. Дипольный момент комплексов существенно превышает геометрическую сумму дипольных моментов составляющих молекул. Это объясняется переносом заряда на SO_2 и перераспределением заряда на алкилаmine с уменьшением электронной плотности на атомах водорода.

Свойство аминов образовывать с диоксидом серы аддукты с подобными свойствами определяет возможность использования модифицированных аминами силикагелей и тонких полисилоксановых слоев в качестве селективных адсорбентов для SO_2 в разных областях техники, в том числе в технологии изготовления твердотельных газовых сенсоров [181,185,186].

Для ИК-спектроскопического изучения взаимодействия SO_2 с аминной группой мы выбрали полисилоксановые слои, модифицированные алкиламинами (диэтиламинопропилтриэтоксисилан, ДЭАПТЭС), как описано выше, при применении раствора 2.

Исследовались пленки толщиной ~ 1000 нм. Для записи спектров в атмосфере SO_2 была сконструирована вакуумная кювета, схема которой представлена на рис. 3.8.

Кювета имеет оптические окна из КВг (2); на магнитном манипуляторе (3) закрепляется держатель с образцом (4), что позволяет в вакууме перемещать образец из зоны измерения в зону нагрева; внешний резистивный нагреватель (5), который позволяет проводить отжиги при температурах до 300°C ; имеется ввод для напуска газа, который подается в кювету с помощью натекателя (6); кювета соединена с вакуумной линией (7) и может откачиваться до 1 Па. Спектры пропускания записывали на ИК спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker IFS-113V в диапазоне частот от 400 см^{-1} до 1500 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Перед записью спектров образцы с исследуемой пленкой перемещались в зону нагрева кюветы и отжигались при температуре 150°C в течение 30 минут. Все спектры были записаны при комнатной температуре.

На рис. 3.9 приведены спектры пропускания газообразного диоксида серы при давлении 1330 Па, исследуемой пленки в вакууме и в атмосфере SO_2 при давлении 1330 Па. В спектре пропускания диоксида серы (а) присутствуют три основные полосы поглощения, отвечающие нормальным колебаниям молекулы SO_2 . Полосы поглощения в области частот 1360 см^{-1} и 1150 см^{-1} принадлежат антисимметричным (ν_3) и симметричным (ν_1) валентным колебаниям, а полоса 517 см^{-1} - деформационным колебаниям. В спектре пропускания пленки в вакууме (б) в этой области присутствуют полосы поглощения Si-O связей в полисилоксановой сетке в области 1100 , 800 и 460 см^{-1} . Поглощение на частоте 1470 см^{-1} принадлежит деформационным колебаниям C-H связей в алкиламинах. В спектре пропускания пленки в атмосфере SO_2 (в) появляются три новые полосы поглощения на частотах 1245 , 948 и 643 см^{-1} . Неприводимость на частоте 1360 см^{-1} связана с сильным поглощением SO_2 в этой области. После откачки SO_2 из кюветы новые полосы исчезали, и полученный спектр не отличался от исходного (б). Таким образом, наблюдались обратимые изменения в спектре пленки при неоднократном переходе от атмосферы SO_2 (1330 Па) к вакууму при комнатной температуре. Анализ полученных результатов приводит к заключению, что наблюдаемые изменения в спектре обусловлены образованием слабосвязанного комплексного соединения диоксида серы с третичными аминогруппами, встроенными в пленку. Из экспериментальных и расчетных работ известно, что образование комплексов донорно-акцепторного типа при адсорбции газов (например, NH_3 , H_2O) на твердых адсорбентах сопровождается сдвигом частот нормальных колебаний адсорбированных молекул.

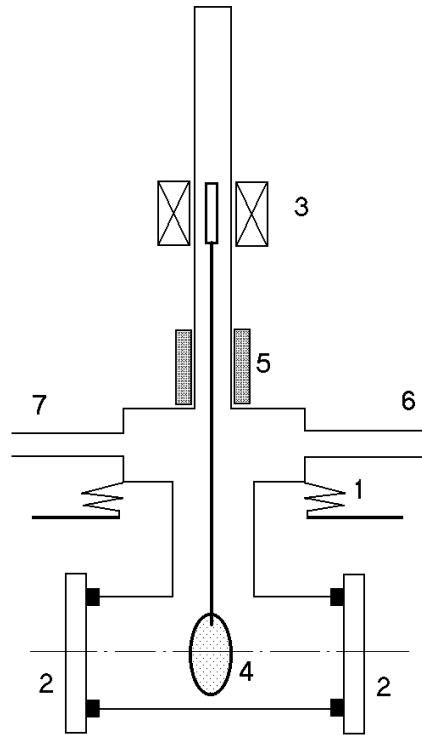


Рис. 3.8. Схема рабочей кюветы для ИК-спектроскопического исследования адсорбции SO_2 .

- 1 – юстировочный узел,
- 2 – оптические окна (KBr),
- 3 – манипулятор,
- 4 – держатель с образцом,
- 5 – нагреватель,
- 6 – натекатель,
- 7 – вакуумная линия.

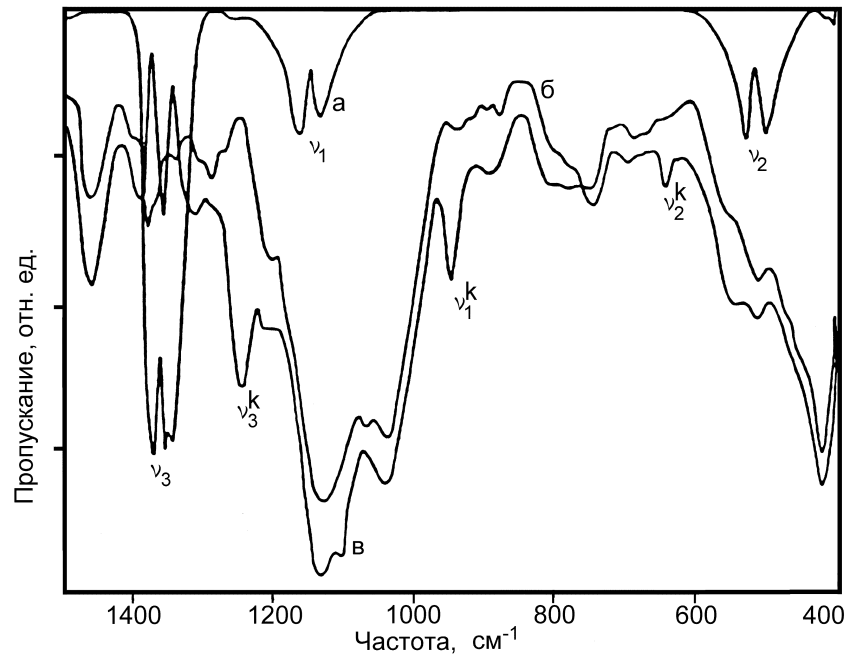


Рис. 3.9. ИК-спектры пропускания: а) диоксида серы, б) пленки в вакууме, в) пленки в атмосфере SO₂ (1330 Па) [250].

Сохраняя основную структуру, адсорбированные молекулы претерпевают перестройку, которая приводит к изменению силовых констант основных колебаний, углов и длин связей [187]. Новые полосы поглощения в спектре (ν) мы относим к колебаниям возмущенной молекулы SO_2 в образующемся комплексе. Полосы поглощения антисимметричных ($\nu^k_3 = 1245 \text{ см}^{-1}$) и симметричных ($\nu^k_1 = 948 \text{ см}^{-1}$) валентных колебаний сдвинуты в сторону более низких энергий, а полоса поглощения деформационных колебаний ($\nu^k_2 = 643 \text{ см}^{-1}$) сдвинута в сторону более высоких энергий. Сдвиги минимумов полос поглощения составляют соответственно: $\Delta\nu_3, \Delta\nu_1, \Delta\nu_2 = 115, 202, -126 \text{ см}^{-1}$. Качественно аналогичные закономерности в сдвигах частот нормальных колебаний SO_2 в комплексах с метилзамещенными аминами наблюдали авторы работы [176] при ИК-спектроскопическом исследовании аддуктов, изолированных в аргоновых и азотных матрицах. Таким образом, становится очевидным, что адсорбция SO_2 на модифицированных алкиламинами полисилоксановых слоях приводит к образованию слабо связанных комплексных соединений донорно-акцепторного типа. Реакция образования комплексов обратима при комнатной температуре.

3.3. Экспериментальное изучение селективной адсорбции SO_2 на модифицированных слоях.

Одна из областей применения модифицированных слоев – это газовые сенсоры. Разработки и исследования в области газовых сенсоров стимулируются потребностями контроля окружающей среды. Эти исследования также необходимы для создания средств технологического контроля в химических, металлургических, газо-, угле- и нефтедобывающих производствах. В настоящее время эта проблема находится в числе главных проблем теоретической и прикладной химии, имеющих определяющее значение в развитии наших представлений о химической эволюции и важное значение для исследований и разработок в области сенсорной техники и молекулярной электроники. Анализ механизма работы органов обоняния живых организмов приводит к выводу, что специфичность и чувствительность рецепторных центров могут определяться взаимодействиями типа "гость-хозяин" или "ключ-замок". Это значит, что для регистрации компонента газа необходимо создание модифицированного слоя, способного выполнять функцию "хозяина" или "замка". Основное преимущество химических твердотельных датчиков в сравнении с такими инструментальными методами анализа, как хроматография, оптическая спектроскопия или масс-спектроскопия, заключается в их портативности. Это и позволяет решать задачи

качественного и количественного анализа состава газовой фазы посредством устройств индивидуального контроля.

Возможности решения задачи создания модифицированных слоев с различными функциональными группами для детектирования определенных газов продемонстрируем на примере создания датчиков диоксида серы SO_2 . Детектирование SO_2 представляет масштабную задачу, важную в приложениях в металлургии, теплоэнергетике, нефтегазовой переработке и т.д., поскольку в промышленных районах концентрация SO_2 иногда достигает высоких значений.

Известно, что диоксид серы образует с аминами комплексные соединения донорно-акцепторного типа. Таким образом, рецепторный центр должен содержать функциональную группу алкилзамещенных аминов, встроенную в твердотельную матрицу, как описано выше. Перейдем к описанию результатов исследования динамических характеристик рецепторных центров SO_2 на основе замещенных аминов, встроенных в матрицу алкилполисилоксановых полимеров (золь-гель технология).

Чувствительный слой на основе полисилоксанов. В качестве исходного вещества для создания модифицированных полисилоксановых слоев использовали диэтиламинопропилтриэтоксисилан (ДЭАПТЭС). Слои, полученные по вышеописанной методике, имели удельную поверхность около $550 \text{ м}^2/\text{г}$, с характерным радиусом пор около 2.5 нм . Исследование адсорбции SO_2 проводили на автоматическом эллипсометре в высоковакуумной камере. Особенности, отмеченные выше (пористость, образование донорно-акцепторной связи), подсказывали нам, что динамика взаимодействия рецептор-агент будет определяться совокупностью протекания двух процессов с различающимися постоянными времени: (1) относительно быстрый процесс заполнения адсорбционных центров и установления адсорбционного равновесия на наружной поверхности пленки, и (2) замедленный процесс проникновения молекул SO_2 вглубь пленки.

Действительно, указанные особенности обнаруживаются на зависимостях изменения поляризационных углов от времени при напусках SO_2 . На рис. 3.10 представлены такие зависимости для слоев различной толщины: 64, 167 и 438 нм. Эти зависимости могут быть получены как в последовательности кратковременных напусков, так и при длительной экспозиции образцов в SO_2 . Специальные эксперименты показали, что при заданном давлении SO_2 показатель преломления пленки с образовавшимся комплексом увеличивается, и при давлении 40 Па достигает максимальной величины $\Delta n \sim 0.03$, причем это значение сохраняется при изменении толщины пленки (d) от 40 до 100 нм. При дальнейшем увеличении толщины пленки (d) в тех же условиях ($p = 40 \text{ Па}$) показатель

преломления изменяется на меньшую величину, и при $d > 450$ нм величина Δn становится близкой к нулю. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что в толстых слоях при адсорбции оптические характеристики меняются не во всем объеме пленки, а только на глубине проникновения газа, то есть мы имеем дело с открытыми порами, длина которых составляет ~ 100 нм, и в пленках толщиной меньше 100 нм газ проникает сразу на всю глубину.

Эксперименты показывают, что в целом эффект воздействия SO_2 полностью обратим в последовательности циклов напуск-откачка. Из рис. 3.10 видно, что характер изменения поляризационного угла таков, что для толщины слоя 64 нм эффект взаимодействия заканчивается за время, не превышающее 1 мин при комнатной температуре. Для образцов с толщиной слоя 438 нм взаимодействие протекает замедленно и завершается за времена, превышающие 10 мин.

Обработка эллипсометрических данных производилась по модели однородной пленки на непрозрачной подложке. В интересующей нас системе эти условия реализуются в слоях с толщиной менее 100 нм, поскольку из данных рис. 3.10 за небольшой отрезок времени мы наблюдаем установление конечных значений эллипсометрических углов. Это означает завершение процесса взаимодействия SO_2 с центрами, содержащими функциональную группу третичного амина.

На рис. 3.11 приведены зависимости изменения толщины пленки (Δd) и показателя преломления (Δn) от давления SO_2 в диапазоне от 5.3 до 40 Па, отвечающие равновесным условиям. Для температур 22, 32 и 42 °С зависимости имеют вид кривых с насыщением, при этом максимальные значения Δn составляют 0.03, 0.015 и 0.005 соответственно.

Максимальное изменение толщины пленки $\Delta d \sim 3$ нм происходит при 22 °С. При температуре 10 °С наблюдается резкое возрастание величин Δn и Δd уже при давлении 13.3 Па. Начальная толщина пленки составляла 100 нм, показатель преломления ~ 1.505 .

Эти результаты рассчитаны для равновесных условий по двухзонной методике измерений эллипсометрических углов Δ и Ψ в предположении, что при адсорбции SO_2 получаются однородные прозрачные слои. Эксперименты, выполненные на слоях разной толщины, от 40 до 450 нм, показали, что эти условия выполняются только для слоев толщиной не более 100 нм.

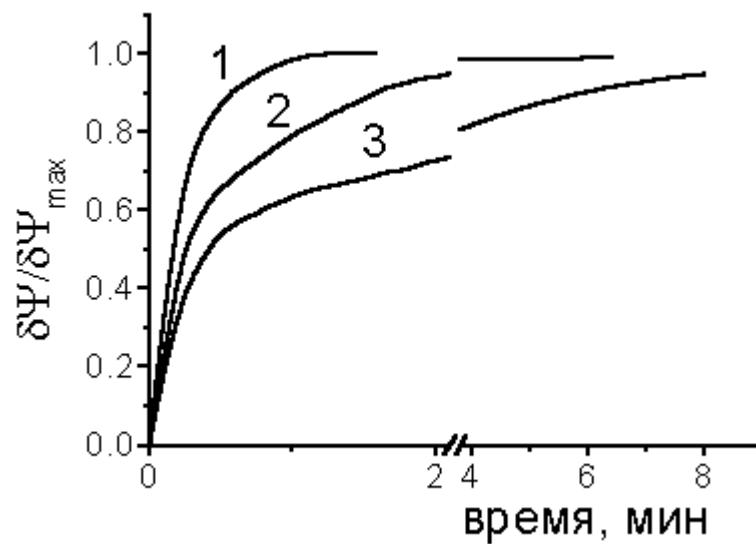


Рис. 3.10. Относительное изменение поляризационного угла ψ во времени при адсорбции SO_2 на модифицированных полисилоксановых слоях с толщинами: 1 – 64, 2 – 167, 3 – 438 нм. Напуск SO_2 – 26 Па, комнатная температура [181].

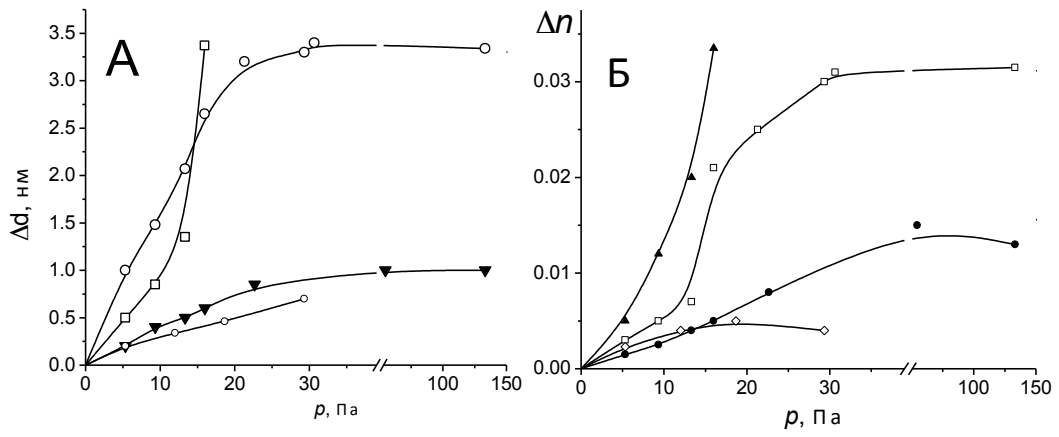


Рис. 3.11. Зависимости изменения толщины (а) и показателя преломления (б) модифицированных полисилоксановых пленок от давления SO_2 в равновесных условиях при температурах образца: 1 – 10, 2 – 22, 3 – 32, 4 – 42 °С. Толщина пленки 100 нм [181].

Обнаружено, что на начальной стадии процесса величины $\delta\Delta$ и $\delta\Psi$ менее чем за 1 мин достигают максимальных значений, отвечающих адсорбционному равновесию. Время достижения равновесия и равновесные значения $\delta\Delta$ и $\delta\Psi$ возрастают с понижением температуры.

На рис. 3.12 приведены зависимости равновесных значений $\delta\Psi$ от давления SO_2 , полученные для пленки толщиной 73 нм при температурах 22, 32, 42, 50 и 60 °С. При температуре выше 60 °С изменений эллипсометрических углов, отвечающих адсорбции SO_2 , не происходит. Эти зависимости имеют вид изотерм Ленгмюра.

Исходя из этих данных получено значение теплоты адсорбции SO_2 на исследуемых слоях примерно 54.5 кДж/моль.

В дополнение к эллипсометрическим измерениям проведены емкостные измерения на структурах, представляющих собой встречно-штырьевой конденсатор. Изменения емкости измерялись при воздействии диоксида серы на чувствительный слой при различных концентрациях SO_2 в газе – от 50 до 560 мг/м³.

Приведенные результаты убеждают в том, что взаимодействие молекул SO_2 с центрами диэтилпропиламина, встроенными в матрицу полисилоксанового геля, представляет собой процесс обратимой адсорбции, и в случае слоев, полностью проницаемых для молекул SO_2 , сопровождается значительным изменением показателя преломления пленки ($\Delta n = 0.03$). Этот факт можно рассматривать как указание на образование в процессе взаимодействия донорно-акцепторной связи в комплексе рецептор-агент. В этом отношении важно обратить внимание на ИК-спектроскопическое исследование этой системы, в котором было показано, что в спектре пропускания пленки в атмосфере SO_2 появляются три новые полосы поглощения на частотах 1245, 948 и 643 см⁻¹, относящиеся к нормальным колебаниям возмущенной молекулы SO_2 в образующемся комплексе. Полосы поглощения антисимметричных ($\nu_3 = 1245$ см⁻¹) и симметричных ($\nu_1 = 948$ см⁻¹) валентных колебаний сдвинуты в сторону более низких энергий, а полоса поглощения деформационных колебаний ($\nu_2 = 643$ см⁻¹) сдвинута в сторону более высоких энергий. Сдвиги минимумов полос поглощения составляют соответственно: $\Delta\nu = +115, +202, -126$ см⁻¹. Для возникающего комплекса характерно появление значительного дипольного момента. По данным работы [184], дипольный момент комплекса триметиламина с диоксидом серы составляет 4.8D. Очевидно, что взаимодействие полученных описанным здесь образом слоев с SO_2 сопровождается изменением диэлектрической проницаемости слоя и может быть зафиксировано при измерениях емкости плоских конденсаторов.

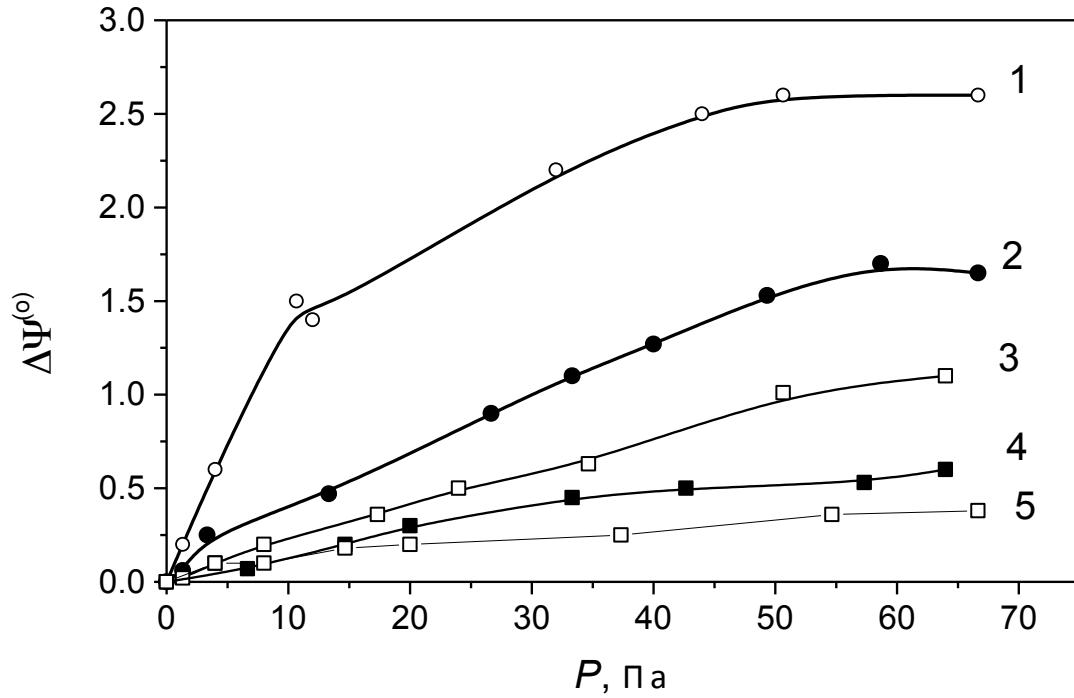


Рис. 3-12. Зависимости равновесных значений изменений угла Ψ от давления газа при адсорбции SO_2 на модифицированных полисилоксановых пленках при температурах образца: 1 – 22, 2 – 32, 3 – 42, 4 – 50, 5 – 60 °C. Оптические характеристики пленки: $n=1.50$, $d = 73$ нм [181].

Для определения диэлектрической проницаемости использовали встречно-штырьевой планарный конденсатор. Поверх электродов наносили пленку исследуемого вещества. Емкость такого конденсатора рассчитывалась по формуле (3.1), предложенной в работе [183] (см. рис. 3.1). На рис. 3.13 показана зависимость емкости структуры с исследуемым веществом от температуры, из которой вычисляли значение ε для различных температур. Дипольный момент рецепторного центра вычисляли, пользуясь уравнением Ланжевена-Дебая, которое справедливо для полярных полимеров:

$$\frac{(\varepsilon - 1) \cdot \mu}{(\varepsilon + 1) \cdot \rho} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \left(\alpha - \frac{P_e^2}{3kT} \right)$$

где μ - молекулярная масса, ρ - плотность, N_A - число Авогадро, P_e - дипольный момент рецепторного центра, α - деформационная поляризуемость. Из зависимости $(\varepsilon - 1)\mu/(\varepsilon + 1)\rho$ от $1/T$ находили дипольный момент рецепторного центра. Дипольный момент свободного рецепторного центра примерно равен 2.66D, а при адсорбции дипольный момент увеличивается до 4.02D.

3.4. Диффузионная модель взаимодействия рецептор-агент для тонкой пленки.

Анализ процессов взаимодействия диоксида серы со слоем алкилполисилоксана (АПС) удобно провести, руководствуясь следующей моделью. Представим исследуемую систему в одномерном приближении: ось координат X направлена от границы газ-слой АПС вправо (см. Рис. 3.14). Слой имеет начальную толщину d .

Вертикальная ось характеризует распределение концентрации c комплекса диэтилпропиламина с SO_2 в глубине слоя. В некоторый момент времени t после напуска SO_2 в системе установится распределение концентраций, особенность которого заключается в том, что можно выделить граничный слой толщиной $X^* > 0$, в котором концентрация комплекса c_0 постоянна и определяется лишь заданными значениями давления SO_2 и температуры. В области $X^* < X < d$ концентрация спадает до нуля. В случае $d < X^*$ легко реализуется условие равновесия, и значение концентрации c_0 определяется изотермой адсорбции. При толщинах слоя $d > X^*$ спустя некоторое время, необходимое для установления адсорбционно-десорбционного равновесия, формируется поток из граничного слоя X^* вглубь пленки.

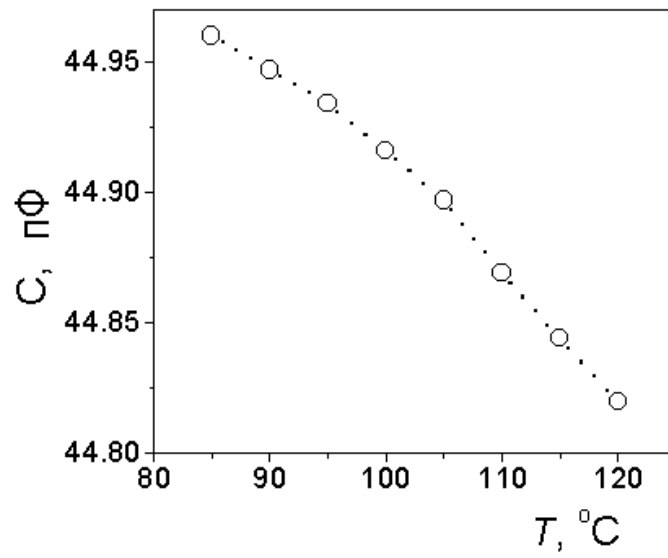


Рис. 3.13. Температурная зависимость емкости структуры с исследуемой пленкой. Измерения сделаны на встречно-штырьевом конденсаторе [181].

Не зная точных значений c_0 и D , следует ограничиться лишь некоторыми оценками, позволяющими убедиться в физичности рассматриваемой модели. Так, мы можем оценить порядок величины эффективного коэффициента диффузии, исходя из представления, что диаметр пор в слое АПС меньше длины свободного пробега молекул (условие кнудсеновского протекания) и равен коэффициенту газопроницаемости [190]:

$$D' = 1.27 \times 10^3 (T/M)^{1/2} (NR^3/\chi)$$

где T – температура (К), M – молекулярная масса SO_2 , R – радиус пор (~ 2.5 нм), N – число пор на единицу площади ($2.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$), χ – коэффициент извилистости (~ 3). Оценка дает: $D' \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

При исследовании методом адсорбционной порометрии пористой структуры слоев диоксида кремния, получаемых осаждением из газовой фазы при окислении моносилана кислородом, было показано, что слой, отвечающий свободной проницаемости пор (сквозным порам), имеет толщину $(0.6-0.8) \cdot 10^{-5} \text{ см}$ [111, 118]. Можно думать, что такая протяженность сквозных пор характерна для слоев диоксида кремния, получаемых при относительно низких температурах. Анализ процессов транспорта молекул газа в пористых кремнеземных системах исследовался в работах [190-192]. В частности, в первой из этих работ при исследовании диффузии молекул воды в пористом кремнеземе было отмечено значительное снижение коэффициента диффузии при снижении адсорбционного покрытия поверхности пор ниже монослоя, связанное с изменением механизма движения молекул от объемного к поверхностному. В этом отношении важно подчеркнуть, что использованная нами величина газопроницаемости D' позволяет оценить лишь характеристики процесса образования граничного слоя. Распределение концентрации адсорбционных комплексов в глубине слоя $X^* < X < d$ следует находить, пользуясь величиной поверхностной диффузии. По нашим результатам, оценки этой величины дают значение порядка $10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

В этом разделе были рассмотрены взаимодействия в пористых тонких пленках, имеющих неупорядоченную пористую структуру. В следующем разделе мы остановимся на взаимодействиях в пленках, имеющих упорядоченную структуру. На примере таких пленок, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт, можно еще раз подчеркнуть, насколько велика роль диффузионных процессов в химических превращениях в твердой фазе. Рассмотрим роль диффузии на примере взаимодействия твердых пленок бегенатов кадмия, цинка и меди с газообразным сероводородом (сульфидирование).

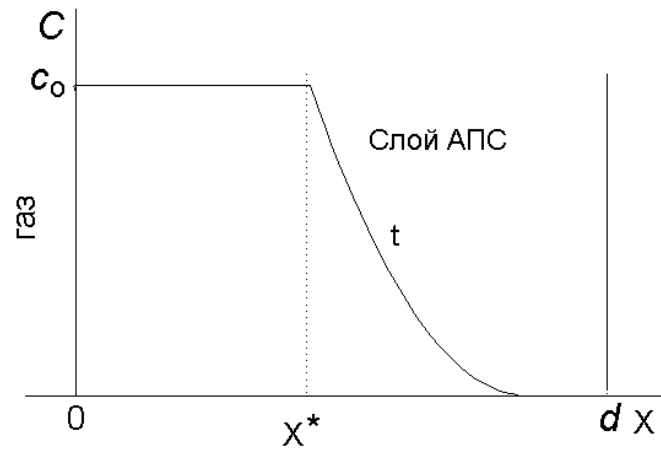


Рис. 3.14. Одномерная модель диффузии реагента в пленке [181].

3.5. Диффузия и химические превращения в тонких пленках упорядоченной структуры.

Изучение процессов диффузии реагентов и химических превращений в тонких пленках удобно проводить на слоях, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт, поскольку эти слои, ввиду специфики получения, имеют упорядоченную структуру. Такие пленки можно использовать как матрицу для получения твердых частиц нанометровых размеров при химическом взаимодействии с реагентами, диффундирующими из газовой фазы сквозь пленку. Такие процессы активно исследуются, поскольку частицы полупроводников диаметром несколько нанометров в последние годы привлекли особое внимание. Способы получения этих частиц, так называемых нанокластеров, в настоящее время различны, например, используются методы молекулярно-лучевой эпитаксии [193]. Разрабатываются методы, отвечающие более простой аппаратной технике и обеспечивающие распределение нанокластеров, например, в матрице силикатного стекла [194, 195] или в органической матрице (золь-гель технология) [196, 197]. Техника получения слоев Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) может быть также использована при создании полупроводниковых систем квантовых размеров, что показано на примере сульфидов ртути и кадмия [198-200]. Образующиеся при взаимодействии сероводорода с пленками солей жирных кислот сульфиды располагаются в виде кристаллов, размером около 5 нм, в полярных плоскостях ЛБ пленки. Одно из интересных применений такие нанокластеры могут найти в электрон-транспортных реакциях, в частности протекающих в газовых датчиках, где образовавшаяся электрон-дырочная пара может взаимодействовать с адсорбированной молекулой.

3.5.1. Образование нанокластеров при взаимодействии сероводорода с пленками бегенатов кадмия, цинка, меди, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт.

При взаимодействии газообразного водорода с пленками бегенатов металлов большую роль играет пористость этих пленок. Было проведено исследование кинетики сульфидирования ЛБ-пленок бегенатов кадмия, цинка и меди с целью получения соответствующих сульфидов, распределенных в матрице этих пленок. Пленки бегенатов кадмия, цинка, меди получали по методу Ленгмюра-Блоджетт. Для этого раствор бегеновой кислоты в гексане наносили на поверхность субфазы, состоящей из водного раствора солей кадмия, цинка и меди. Перенос монослоев осуществляли при поверхностном давлении $\pi=20-35$ мН·м⁻¹ и температуре 20-22 °С.

Исследование проводилось на вакуумной установке с использованием автоматического эллипсометра ЛЭФ-701. Все измерения проводились в автоматическом режиме по двухзонной методике. Автоматический эллипсометр имел рабочую длину волны $\lambda=632.8$ нм, угол падения луча на образец $\phi = 70$.

При напуске H_2S в камеру происходит изменение как толщины, так и показателя преломления пленки. Образцы готовили двумя способами: все тонкие слои (I тип) толщиной до 12 монослоев были нанесены на SiO_2 толщиной 100 нм, полученный термическим окислением кремния. Слои толщиной более 12 монослоев (II тип) наносились на чистый кремний. Различие связано с тем, что для получения наилучшей точности эллипсометрических измерений в каждом случае надо было попасть в определенную область на эллипсометрической диаграмме. Способы численной обработки поэтому были разными, как описано в [201] с использованием математического аппарата [202]. Для пленок I типа толщина d и показатель преломления n считались по однослойной модели: газ-пленка-подложка, для пленок II типа расчет вели по двухслойной модели: газ-пленка1-пленка2-подложка. За показатель преломления пленки1 брался конечный показатель преломления пленки (после сульфидирования), показатель пленки 2 - начальный. Предполагалось, что все фазы были гомогенные и оптически анизотропные. Начальные значения показателя преломления зависели от поверхностного давления p , при котором проводили нанесение пленки. Показатели преломления (n) составили 1.501 для $CdBi_2$, 1.572 для $CuBi_2$, 1.577 для $ZnBi_2$, при поверхностном давлении $p=28.8$ мН m^{-1} . При сульфидировании показатель преломления увеличивается в среднем на 0.01. При расчетах показатель преломления для термического SiO_2 принимали равным 1.460.

Для записи спектров УФ-поглощения пленку наносили на пластинки из оптического кварца размером 10x20x1 (мм). При записи ИК-спектров для увеличения чувствительности использовали методику многократного полного внутреннего отражения [МНПВО], поэтому пленку наносили на призму из германия или же использовали кремниевые пластинки. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре Bruker IFS-113V в диапазоне 400-4000 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} . УФ-спектры снимали на спектрометрах ULTROSPEC II, LKB BIOCHROM в диапазоне 200-800 нм.

При взаимодействии сероводорода с пленками бегенатов кадмия, цинка и меди происходит увеличение толщины пленок. На рис. 3.15 показано изменение толщины в зависимости от времени экспозиции в H_2S для пленок $CdBi_2$, $CuBi_2$, $ZnBi_2$. Давление в реакторе $p_{H_2S} = 12$ КПа. Пленки выращены на SiO_2 , 4 монослоя при поверхностном

давлении $\pi = 28.8 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Самые большие изменения толщины наблюдаются для пленок CdBh_2 . На рис. 3.16. показана зависимость изменения толщины в расчете на монослой ($\Delta d/k$) от числа монослоев (k). Изменение на монослой для CdBh_2 составляет 2 \AA , для CuBh_2 , ZnBh_2 эта величина равна 0.9 \AA .

При нанесении пленок методом ЛБ важно поверхностное давление π , при котором происходит перенос пленки на подложку. С поверхностным давлением напрямую связаны качественные характеристики пленки, например, пористость. Для данных пленок диапазон давлений π достаточно узок, пленки хорошего качества удается получить только при давлениях $\pi=20\text{-}35 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Зависимость площади, занимаемой одной молекулой (σ), от давления (π) приведена в таблице 3.1, где r - средний радиус молекулы.

Таблица 3.1. Зависимость площади σ , занимаемой одной молекулой, от поверхностного давления π .

	$\pi(\text{мН м}^{-1})$	$\sigma(\text{\AA}^2)$	$r(\text{\AA})$
CdBh_2	35	20.5	2.555
	28.8	20.8	2.574
	25	21.2	2.598
	20	21.6	2.623
CuBh_2	28.8	20.8	2.574
	20	21.2	2.598
ZnBh_2	28.8	20.8	2.574
	20	21.2	2.598

Как видно из таблицы, определенная из $\pi - \sigma$ диаграммы площадь в расчете на одну молекулу не сильно изменяется с изменением π и для разных катионов. В то же время эксперименты показывают, что размеры пор и пористость, а также скорости сульфидирования в этих пленках различны, причем наблюдается хорошая корреляция размера пор с размером иона металла (см таблицу 3.2). Чем больше размер катиона, тем больше скорость сульфидирования и общая пористость пленки. Поэтому можно заключить, что в данном случае $\pi - \sigma$ диаграмма отражает некоторую суммарную

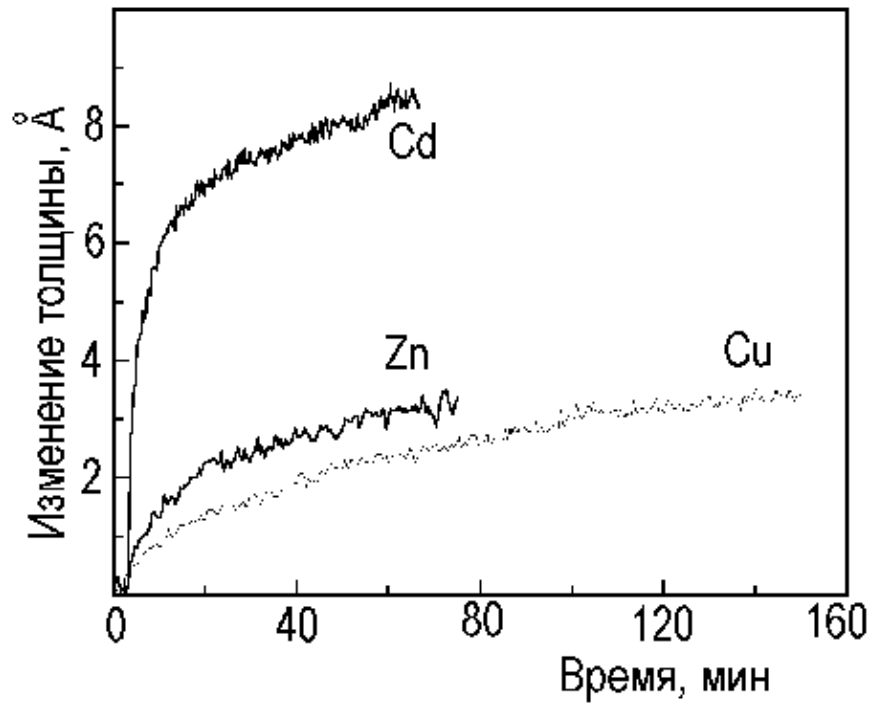


Рис. 3.15. Изменение толщины пленки при сульфидировании бегенатов Cd, Zn и Cu [276].

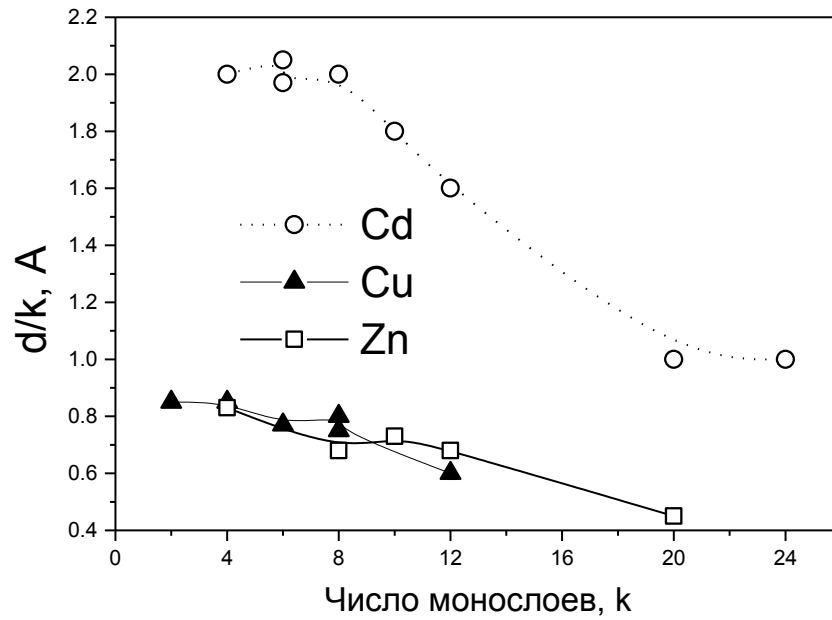


Рис. 3.16. Зависимость изменения толщины пленки в расчете на монослой ($\Delta d/k$) от числа монослоев (k) [276].

величину давления и не дает представления о структуре пленки. Ионы, находящиеся в субфазе, вносят вклад в величину π (определяют давление). Поскольку размеры ионов различны, то различаются и степени заполнения монослоя. Поэтому полученные слои имеют лишь послойную регулярность. Оценка пористости бегенатов дает значения около 25 % для кадмия и 10-12 % для цинка и меди.

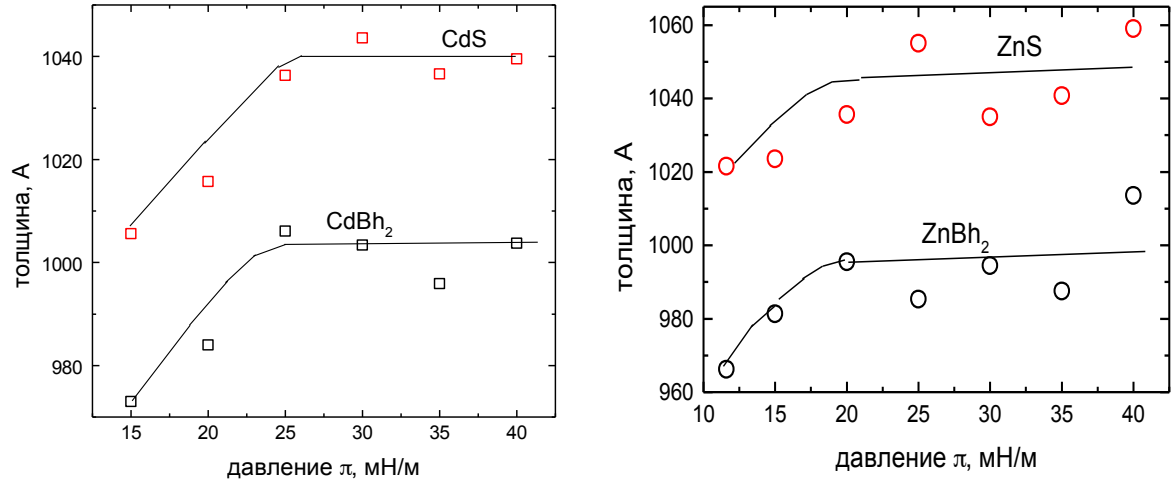
Таблица 3.2. Радиусы ионов, Å [48, 263], для меди (*) радиус взят для иона 1^+ .

Ион ²⁺	Мельвин-Хьюз	Полинг	Бокий
Кадмий	0.99	0.97	0.99
Цинк	0.57	0.74	0.83
Медь	0.47*	0.96*	0.80

На рис. 3.17-А показана зависимость толщины пленки от поверхностного давления π (давление, при котором проводили перенос пленки с субфазы на подложку) для пленок бегената кадмия, как сульфидированного (кривая CdS), так и нессульфидированного (кривая CdBh₂). На рис. 3.17-Б приведена аналогичная зависимость для бегената цинка

Из рис. 3.17-А видно, что при $\pi > 25$ мН·м⁻¹ толщина пленки не меняется, хотя показатель преломления n_0 несколько увеличивается (на 0.006), что говорит о некотором уплотнении слоев при неизменной толщине. Как видно из рис. 3.17-А и 3.17-Б, пленки бегенатов кадмия и цинка различны. Для бегената цинка насыщение наступает при меньшем давлении $\pi > 20$ мН·м⁻¹. Зависимости толщины монослоя от давления π , показанные на рис. 3.17, подтверждают, что структура пленки определяется размером иона металла. Из приведенных рисунков видно, что давление π , при котором величина монослоя перестает увеличиваться, для бегената кадмия и бегенатов цинка и меди различны. Это говорит о том, что именно размер катиона определяет форму π - σ диаграммы.

Тем не менее, зависимость пористости от поверхностного давления π существует для каждого из бегенатов, но изменения не превышают 1-5 %. С уменьшением π плотность слоев ЛБ уменьшается, увеличивается пористость, растет скорость сульфидирования. Из зависимости (см. рис. 3.16) $\Delta d/k - k$ видно, что толщина наиболее доступного для H₂S слоя составляет не более 8 монослоев (график дан для



А

Б

Рис. 3.17. Зависимость толщины пленки от поверхностного давления для пленок бегената кадмия - А и бегената цинка - Б для сульфидированных и нессульфидированных слоев [277].

$\pi = 28 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$). Пленки CuVh_2 и ZnVh_2 получаются более плотные, и поэтому для полного протекания реакции необходимо более высокое давление H_2S и большее время экспозиции.

Скорость взаимодействия H_2S с пленками CdVh_2 , CuVh_2 , ZnVh_2 различна, см. рис. 3.18, где показана зависимость начальной скорости реакции от давления H_2S в реакторе. Из экспериментальных данных видно, что скорость реакции H_2S с пленками CdVh_2 выше, чем для CuVh_2 , ZnVh_2 . Если в процессе нанесения пленок уменьшить поверхностное давление (π), то скорость сульфидирования возрастает. Особенно это выражено для пленок CdVh_2 (см. рис. 3.19А, кривая а, б, в), причем в случае CdVh_2 максимальная скорость сульфидирования составляет 0.3 нм/мин и одинакова для всех значений давления π . Скорость сульфидирования CuVh_2 и ZnVh_2 не так резко зависит от поверхностного давления (π) (см. рис. 3.19Б, кривая а, б).

При сульфидировании солей бегеновой кислоты происходит образование сульфида соответствующего металла и бегеновой кислоты. По переходу соли в кислоту можно судить о полноте протекания реакции сульфидирования пленок. На рис. 3.20 показаны ИК-спектры пленки CdVh_2 в зависимости от времени обработки сероводородом при давлении H_2S 2660 Па. С увеличением времени взаимодействия наблюдается уменьшение полосы поглощения при $\nu_1 = 1550 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям COO^- группы соли, и появление новой полосы поглощения при $\nu_2 = 1700 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям C=O связи в COOH -группе кислоты. В зависимости от времени сульфидирования мы видим, как пик ν_1 уменьшается, а ν_2 увеличивается, и при временах более часа пик ν_1 исчезает, что говорит о завершении реакции.

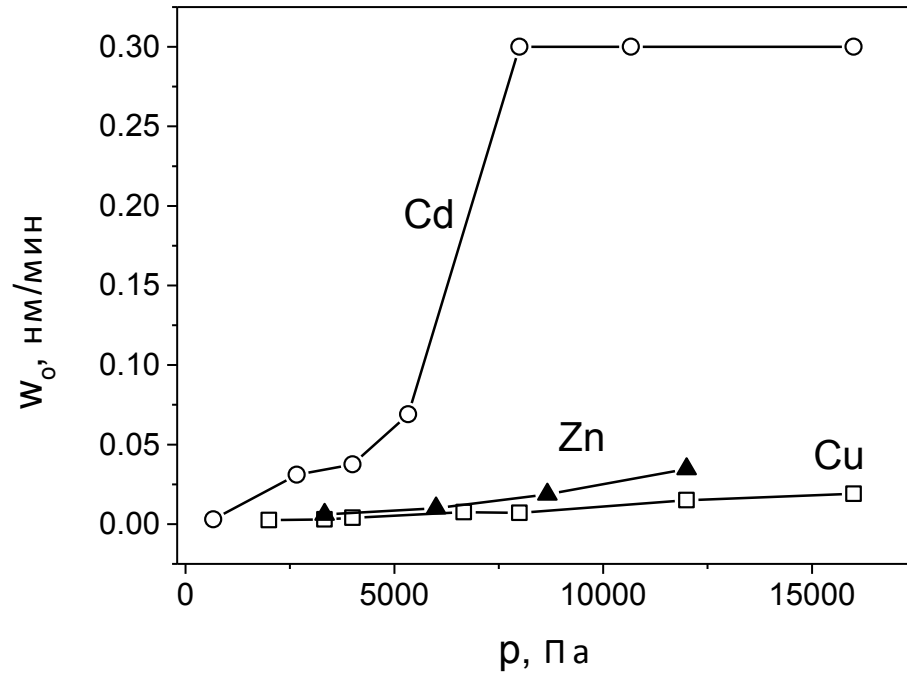


Рис. 3.18. Зависимость максимальной скорости сульфидирования от давления H_2S в реакторе для пленок: бегената кадмия ($\pi = 35 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$), бегената меди ($\pi = 28.8 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$), бегената цинка ($\pi = 28.8 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$).

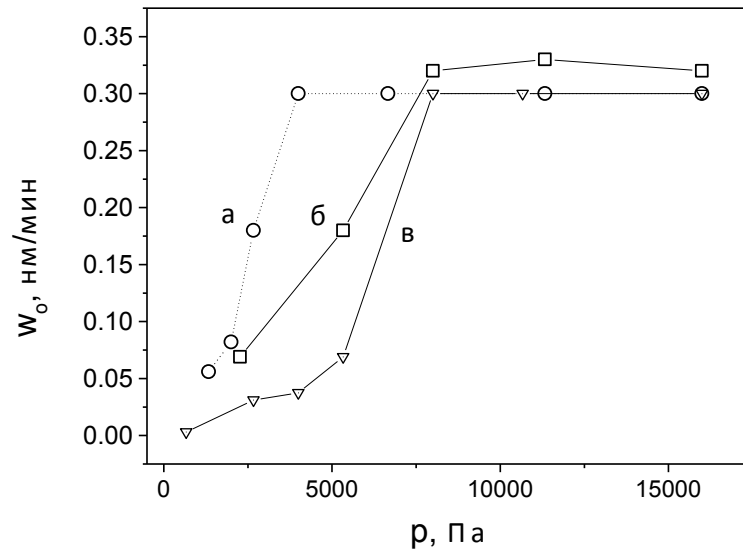


Рис. 3.19А. Зависимость максимальной скорости сульфидирования от давления H_2S в реакторе для пленок: бегената кадмия, полученных при разных условиях: а- $\pi = 20 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, б - $\pi = 25 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, в- $\pi = 35 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$

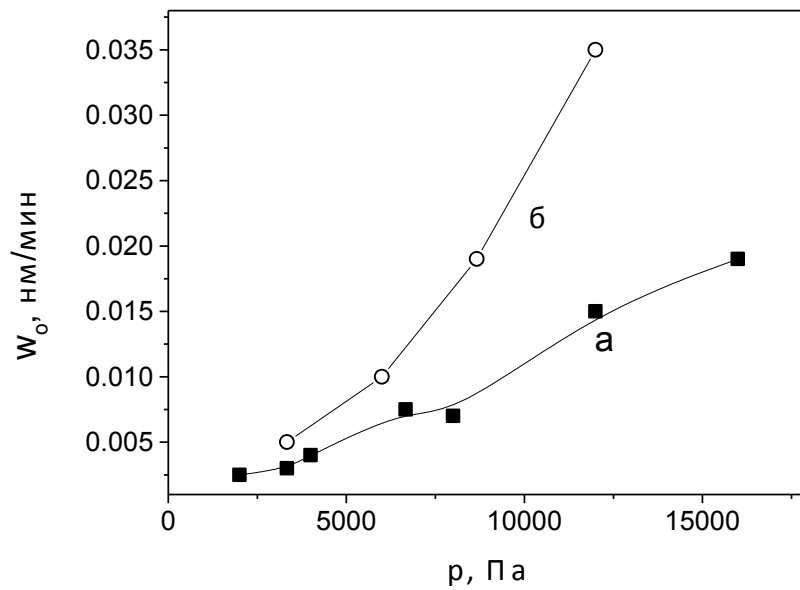


Рис. 3.19Б. Зависимость максимальной скорости сульфидирования пленок бегената меди от давления H_2S в реакторе [276]: а - $\pi = 28.8 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, б - $\pi = 20 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$

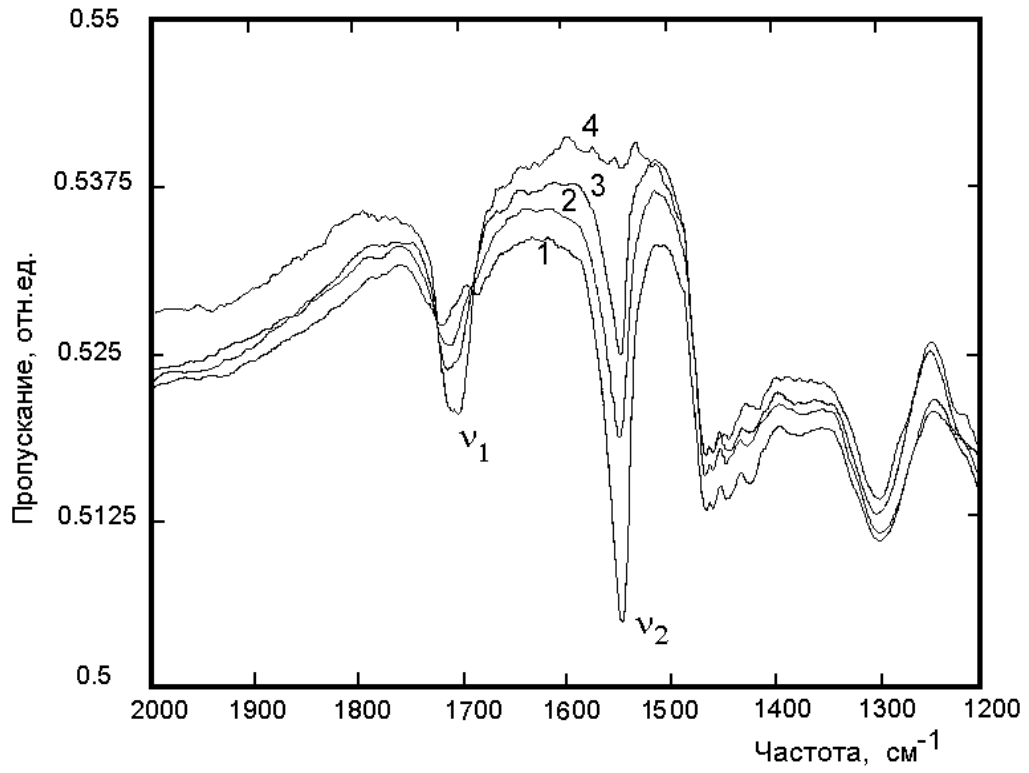


Рис. 3.22. ИК-спектры пропускания пленок бегената кадмия при сульфидировании в течение: 1 - 10 мин, 2 - 20 мин, 3 - 30 мин, 4 - 90 мин [276].

3.5.2. Определение формы и размера кластеров по УФ спектрам поглощения пленок.

В настоящее время активно исследуется размерный эффект, проявляющийся в изменениях электронных свойств полупроводниковых кристаллов нанометрового размера [203, 204]. В частности, этот метод был применен для так называемых Q-размерных полупроводниковых частиц ZnO, TiO₂, ZnS, CdS, PbS, а также для таких материалов, как Nafion, целлюлоза, пористые стекла и пленки [205-210].

.Зависимость электронной конфигурации полупроводника от размера частиц описана в работах [203, 211, 213]. Если диаметр кластера близок к борновскому диаметру экситона, будут наблюдаться основные переходы электронных состояний из объемной твердой структуры на молекулярный уровень. Квантово-размерные кластеры в пленке увеличивают энергию перехода, тем самым сдвигается край поглощения. Согласно этому квантово-размерному эффекту, ширина зоны проводимости начинает зависеть от диаметра кластеров. Энергетическая ширина зоны проводимости различна для кристаллов маленького размера и для объемного материала и дается следующим выражением [204-206]:

$$\Delta E(d) = \frac{2\hbar^2\pi^2}{d^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{3.572e^2}{\epsilon d} - \frac{0.124e^4}{\hbar^2\epsilon^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right]^{-1} \quad 3.2$$

где d - диаметр частицы, m_e^* , m_h^* - приведенные массы электрона и дырки, ϵ - диэлектрическая постоянная. Положение края полосы определяют из зависимости $(\alpha h\nu)^{1/n} = h\nu$. Коэффициент поглощения α определяется по формуле: $\alpha = (2.303 \cdot A)/t$, где A - поглощение, t - толщина пленки. Для прямых переходов $n = 1/2$ или $3/2$, для непрямых переходов $n = 2$ или 3 . Величина изменения энергии связана с диаметром кластера формулой ($\Delta E \sim 1/d$); на графиках обычно показывают зависимость $E_g + \Delta E$ от d - диаметра кластера.

Из спектров УФ-поглощения пленок для CdS и ZnS был определен край поглощения: для CdS он составил 3.06 ± 0.04 эВ, для ZnS 3.90 ± 0.03 эВ. Согласно [213], край поглощения для кристаллического CdS равен 2.58 эВ, а для ZnS 3.58 эВ. При этом сдвиг энергии составил для CdS $\Delta E = 3.06 - 2.58 = 0.48$ эВ, для ZnS $\Delta E = 3.90 - 3.58 = 0.32$ эВ. Размер получаемых кластеров рассчитываем по формуле (3.2). Значения эффективных масс электрона и дырки (m_e , m_h) взяты из работ (203, 205). Некоторая неопределенность существует в величинах E_a , m_e , m_h . Нами были взяты величины, которые наиболее часто встречаются в литературе: CdS $m_e = 0.19$, $m_h = 0.8$, ZnS $m_e = 0.25$, $m_h = 0.6$. Исходя из величин ΔE , полученных выше, мы оценили размеры кластеров: $d_{\text{CdS}} = 3.68$ нм, $d_{\text{ZnS}} = 4.29$ нм.

Используя формулу $d = (4Na^3/\pi b)^{0.5}$, где a - постоянная решетки, можно оценить число атомов N в кластере, в предположении, что кластер несферический и имеет толщину b . Постоянная решетки для CdS $a = 0.582$ нм, для ZnS $a = 0.541$ нм. Считая, что $b = a$, получаем число атомов в кластере 31 для CdS и 49 для ZnS.

3.5.3. Диффузионная модель взаимодействия газообразного реагента с пленкой упорядоченной структуры.

Несколько иная картина наблюдается в случае с солями цинка и меди. Здесь начальная концентрация пор ниже критической, при которой происходит быстрое проникновение газа внутрь пленки, слой A имеет небольшую толщину - около 1 монослоя, поэтому скорость сульфидирования на начальном участке ниже (см. рис. 3.16), и зависимость $\Delta d/k$ от числа монослоев (k) является монотонно убывающей. Согласно теории протекания, монотонные изменения каких-либо свойств в определенный момент приводят к критическим явлениям. В твердых телах существует такой критический объем пор, который определяет возможность сквозного протекания. Аналогичные явления встречаются при травлении низкотемпературного диоксида кремния [111]. Величина критического объема в различных моделях решеток и пор может меняться от 15 до 30% [214]. Отсюда следует, что получаемые пленки бегената кадмия имеют пористость выше этой величины, тогда как в случае бегенатов цинка и меди - ниже.

Таким образом, показано, что пористость структуры играет важную роль при сульфидировании бегенатов кадмия, цинка, меди, причем пористость слоев бегената кадмия выше, чем цинка и меди, и согласно теории протекания в слоях бегената кадмия процесс идет во всем объеме, на глубине открытых пор, тогда как в бегенатах цинка и меди процесс идет послойно. Этим объясняется различие в скорости сульфидирования. В бегенате кадмия глубина открытых пор составляет 8 монослоев (24 нм). Размер кластера (d) составляет для CdS 3.68 нм, для ZnS 4.29 нм.

3.5.4. Определение формы нанокластеров, полученных при сульфидировании слоев Ленгмюра-Блоджетт.

Ввиду специфичности исследуемого объекта трудно получить информацию о форме и размере нанокластера прямыми исследованиями в электронном микроскопе, как, например, это сделано в работе [200]. Для того чтобы определить структуру пленки и форму образующегося нанокластера, мы использовали неразрушающий метод - эллипсометрию. Как дополнение к эллипсометрии были проведены электрофизические измерения. Помимо вышеописанных бегенатов кадмия, цинка и меди, был изучен также бегенат свинца.

Методика эксперимента. Эллипсометрические измерения были выполнены многоугловым методом на ручном эллипсометре ЛЭФ-4М, длина волны 632.8 нм. Измерения были сделаны на восьми углах. Полученные данные были математически обработаны по различным моделям. Наибольшая сходимость наблюдалась при предположении, что пленка анизотропна и имеет одну выделенную ось (e), перпендикулярную к поверхности. В рамках такой модели пленка характеризуется двумя показателями преломления n_o и n_a [202].

Для электрофизических измерений использовали два типа структур. Первый тип - встречно-штырьевой конденсатор - использовался для измерения емкости и проводимости вдоль пленки, второй тип - планарный конденсатор - для измерений поперек пленки. Встречно-штырьевой конденсатор был описан выше. Планарный конденсатор был изготовлен следующим образом. На кремниевую подложку напыляли нижний электрод - золото толщиной 50 – 60 нм, поверх нижнего электрода наносили исследуемую пленку, далее при необходимости сульфидировали, а затем формировали верхний электрод из индия через маску. Размер верхнего электрода (ляпки) 0.7x0.7 мм. Точный размер ляпки оценивали по измерениям на SiO_2 , полученном термическим окислением кремния при температуре 1000 °С. Измерения на обоих типах структур проводили на измерительном мосту на частотах от 0.1 до 100 кГц.

Из эллипсометрических измерений (см. таблицу 3.3) было установлено, что пленки бегенатов имеют анизотропные свойства, причем анизотропия пленок увеличивается после сульфидирования. Это отмечено для всех пленок, причем изменения, происходящие при сульфидировании пленок ZnBh_2 , полученных при $\pi = 20 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, больше, чем в пленках, полученных при $\pi = 30 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. В пленках CdBh_2 и PbBh_2 большие изменения происходят при $\pi = 30 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$.

Таблица 3.3. Полученные значения показателей преломления и толщин пленок для анизотропной модели.

	n_o	n_e	d	ERR	d^*	n^*	ERR*
ZnBh ₂ (20 мН м ⁻¹)	1.492	1.567	998	0.30	986	1.527	0.82
ZnS	1.490	1.579	1036	0.54	1020	1.527	1.26
ZnBh ₂ (30 мН м ⁻¹)	1.496	1.568	996	0.43	988	1.528	0.80
ZnS	1.496	1.590	1037	0.61	1024	1.532	1.01
CdBh ₂ (20 мН м ⁻¹)	1.497	1.594	989	0.58	978	1.537	0.98
CdS	1.510	1.603	1021	0.49	1009	1.543	1.13
CdBh ₂ (35 мН м ⁻¹)	1.513	1.577	996	0.80	989	1.538	0.95
CdS	1.516	1.595	1040	0.78	1029	1.540	1.56
PbBh ₂ (20 мН м ⁻¹)	1.540	1.686	925	0.56	924	1.588	0.26
PbS	1.610	1.713	966	0.66	973	1.628	0.78
PbBh ₂ (30 мН м ⁻¹)	1.550	1.665	932	0.60	929	1.591	0.34
PbS	1.608	1.703	978	0.66	978	1.624	0.80

Здесь d^* , n^* и ERR* - результаты расчетов толщины пленки, показателя преломления и критерия сходимости по изотропной модели.

Величины ERR и ERR*, помимо экспериментальной ошибки, являются критерием сходимости предполагаемой модели. Поэтому по величинам ERR и ERR* можно качественно судить об изменении анизотропии исследуемой пленки.

Сульфидированные пленки бегената свинца изменяются с течением времени. В таблице 3.3 приведены результаты измерений, сделанные в течение 20 минут после сульфидирования. Измерения, сделанные через 2 часа после сульфидирования, показали, что толщина слоев уменьшается на 0.3-0.5 нм. Изменение анизотропии оценивалось по величине ERR*. Величина ERR* уменьшается от 0.78-0.80 до 0.50-0.60, что говорит об уменьшении анизотропии пленки. Это может быть связано либо с разложением PbS, как было сообщено в работе [215], либо со структурными изменениями самих кластеров.

В таблице 3.4 показаны результаты измерений, сделанных вдоль пленки (на встречно-штырьевом конденсаторе). Из этих измерений видно, что при нанесении пленки емкость в среднем увеличивается на 1.2 пф, а при сульфидировании увеличивается еще на 0.5-1 пф.

Таблица 3.4. Емкость и диэлектрическая проницаемость в зависимости от частоты.

Частота, кГц	CdBh ₂ C, пф	CdS		
		C, пф	$\Delta\epsilon_1$	$\Delta\epsilon_2$
1	45	46	1.29	2.58
10	43.9	44.9	1.29	4.00
100	43	44.1	1.42	5.03
Частота, кГц	ZnBh ₂ C, пф	ZnS		
		C, пф	$\Delta\epsilon_1$	$\Delta\epsilon_2$
1	43.7	44	0.387	2.710

вдоль пленки и поперёк при сульфидировании различно. Из полученных данных можно предположить, что между слоями бегената образуются нанокластеры уплощенной формы; отношение толщины к длине и ширине можно оценить из емкостных измерений, оно составляет 1:5-10. Толщину нанокластера можно оценить из эллипсометрических измерений. Из измерений, сделанных на тонких слоях, удалось получить информацию о толщине слоя CdS, которую при некотором допущении можно считать толщиной кластера. Для определения толщины кластера CdS были сделаны измерения тонкой пленки (четыре монослоя) на кремниевой подложке. Расчет проводили по черырехслойной модели: среда (n_0), пленка бегената (n_1, d_1), слой CdS (n_2, d_2), подложка (n_3, d_3). Все фазы предполагались однородными и изотропными. Показатель преломления n_1 и толщина d_1 были определены из дополнительных измерений слоёв чистой бегеновой кислоты на кремниевой подложке. Длина молекулы чистой бегеновой кислоты составила 2.68 нм (пленки получены при $\lambda = 30$ мН·м⁻¹). Толщина кластеров составляет 1.12 ± 0.02 нм, показатель преломления слоя, составленного из кластеров, 2.26 ± 0.02 . Несколько заниженный показатель преломления по сравнению с кристаллическим CdS (2.49) можно объяснить тем, что этот слой имеет меньшую плотность, т.к. при образовании кластеров образуются пустоты, что приводит к уменьшению показателя преломления. Аналогичные измерения и расчеты были проведены для ZnS и PbS слоев (см таблицу 3.6).

Таблица 3.6

	n	Толщина слоя (нм)	$n_{кр}$	$a_{реш}$ (нм)
CdS	2.26 ± 0.02	1.12 ± 0.02	2.49	0.583
ZnS	2.19 ± 0.02	1.11 ± 0.02	2.36	0.542
PbS	3.93 ± 0.02	1.25 ± 0.02	4.10	0.594

Здесь $n_{кр}$ - показатели преломления для чистых сульфидов, $a_{реш}$ - постоянная решетки [216].

Наблюдаемое различие низкочастотной и высокочастотной диэлектрической постоянной свидетельствует о наличии диполей в пленках. Основная причина различия между низкочастотной и высокочастотной диэлектрической постоянной связана с затуханием (релаксацией) ее ориентационной части. В молекулярных твердых телах способность дипольной молекулы поворачиваться зависит главным образом от ее формы и от величины сил ее взаимодействия с окружающими молекулами. При понижении температуры с 25°C до -110°C наблюдалось увеличение емкости на встречно-штырьевом конденсаторе для плёнок с PbS, ZnS, CdS в среднем на 3 пф. При этом ϵ увеличивается на 2.5 - 5.16 (см. таблицу 3.4, величина $\Delta\epsilon_2$).

Такое поведение ϵ (или емкости) при уменьшении температуры можно объяснить также наличием диполей в пленке, и вероятней всего мы имеем дело с поляризацией всего нанокластера. По-видимому, нанокластер представляет собой эллипсоид, и поляризация осуществляется за счет движения свободных зарядов по всему кластеру. С повышением температуры ориентирующее действие электрического поля частично уменьшается тепловыми колебаниями.

Таким образом, вышеизложенные результаты позволяют заключить, что при сульфидировании бегенатов Cd, Zn, Pb образуются несферические нанокластеры. Толщина нанокластеров, по нашим оценкам, составляет 1.0 – 1.2 нм, диаметр 5-10 нм.

3.5.5. Проверка правильности определения размера кластера в тонкой пленке. Электронно-микроскопическое исследование.

Процедуру определения размера кластера по УФ спектру удобно показать на пленках V_2O_5 . Такие пленки были получены золь-гель методом. В качестве исходного реагента для синтеза пленок использовался изопропоксид ванадила $VO(OPr^i)_3$ фирмы "Aldrich Chem. Co.", в качестве растворителя – изопропиловый спирт (ос.ч.) Растворы готовили в атмосфере особо чистого аргона, чтобы исключить попадание в растворы следов влаги. Пленки наносились центрифугированием (4000 об/мин) раствора на воздухе на кремниевые пластины с подслоем термического диоксида кремния (100 нм), а также на подложки из плавленого кварца. Слои V_2O_5 толщиной около 100 нм получались из раствора с объемным соотношением изопропоксида к спирту $VO(OPr^i)_3 : HOPr^i = 1 : 7$. Для получения более толстых пленок проводилось последовательное двух- или трехкратное нанесение раствора на предварительно высушенные слои. Пленки высушивали на воздухе при 100 °С в течение 1 часа, а затем отжигали на воздухе в течение 30 минут при 275 °С или при 500°С.

После сушки и отжигов измеряли толщину (d), показатель преломления (n) и коэффициент поглощения (k) пленок на эллипсометре ЛЭФ-3М ($\lambda=632.8$ нм), измерения проводились на трех углах. Типичные результаты измерений приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Толщины (d), показатели преломления (n) и коэффициенты поглощения (k) пленок после сушки и отжигов.

Операции	D, нм	n	k
Сушка	110-120	2.0-2.1	0
Отжиг 275 °С	80-90	2.40-2.42	0

Отжиг 500 °С	110-120	2.65-2.66	0
--------------	---------	-----------	---

Видно, что после отжигов получаются непоглощающие ($k = 0$) пленки, с повышением температуры отжига от 275 °С до 500 °С показатель преломления увеличивается от 2.40 до 2.65 за счет уплотнения пленок.

Структуру пленок исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL EM-4000 EX при 400 кВ. Пленки толщиной 100 нм, полученные при температуре 275 °С, имеют зернистую структуру. Зерна представляют собой по-разному (хаотично) ориентированные кристаллические включения (рис. 3.23). В ходе исследования было обнаружено, что их размер зависит от толщины пленки и от температуры отжига и составляет от 4 до 13 нм. На рис. 3.21-А показана фотография пленки толщиной 100 нм, температура отжига 275 °С (зерно выделено). Пленки толщиной более 600 нм, отожженные при той же температуре, не имеют явной зернистой структуры. Из фотографии (рис. 3.21-Б) видно, что они представляет собой однородную периодическую структуру.

Спектры пленок, осажденных на кварцевые пластины, записывались на спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC в диапазоне длин волн 190 - 1100 нм.

На рис. 3.22 и 3.23 показаны УФ-спектры поглощения пленок разной толщины, полученных после отжига при 275 и 500 °С. Спектры разлагаются на три составных пика (рис. 3.22), характеризующие зонную структуру V_2O_5 . Для каждого пика рассчитаны энергии переходов (рис. 3.22-А), полученные значения приведены в таблице 3.8. Они хорошо согласуются с величинами, приведенными в [217, 218] для поликристаллического V_2O_5 .

Таблица 3.8. Величины энергий переходов, рассчитанные для трех пиков, полученных разложением исходного УФ спектра пленки.

Толщина слоя, нм	Край поглощения, эВ		
	Пик 1	Пик 2	Пик 3
100	2.82±0.03	4.00±0.04	5.21±0.1
400	2.57±0.03	3.70±0.03	4.65±0.1
600	2.41±0.03	3.53±0.03	4.56±0.1

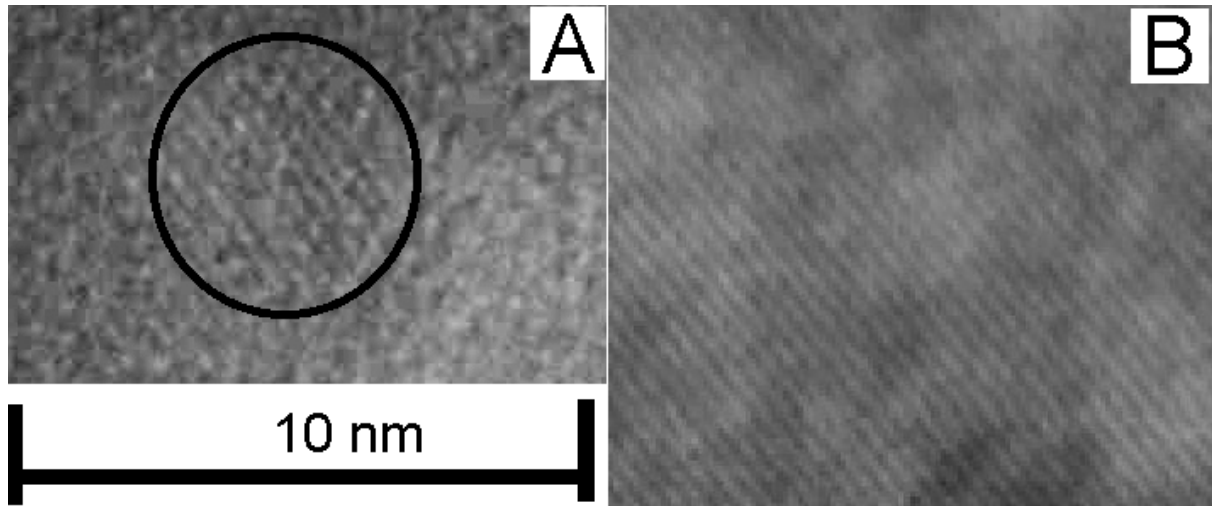


Рис. 3.21. Фотография поверхности пленки. А- толщина 100 нм, $T_{\text{отжига}} 275\text{ }^{\circ}\text{C}$
Б - толщина > 600 нм, $T_{\text{отжига}} 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ [278].

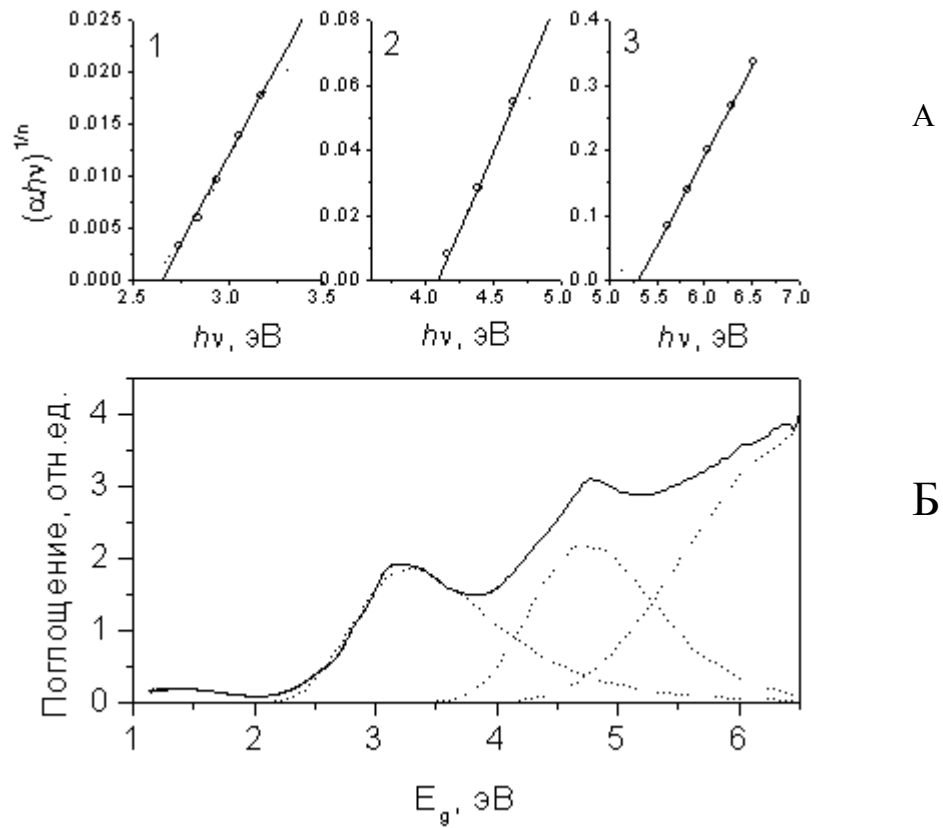


Рис. 3.22. УФ-спектр пленки толщиной 100 нм, отожженной при $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Б) Спектр разложен на три составных пика, которые показаны пунктирными линиями. На вставке (А) показаны зависимости $(\alpha h\nu)^{1/n}$ от $h\nu$ для каждого пика, определены энергии переходов (1, 2, 3) [278].

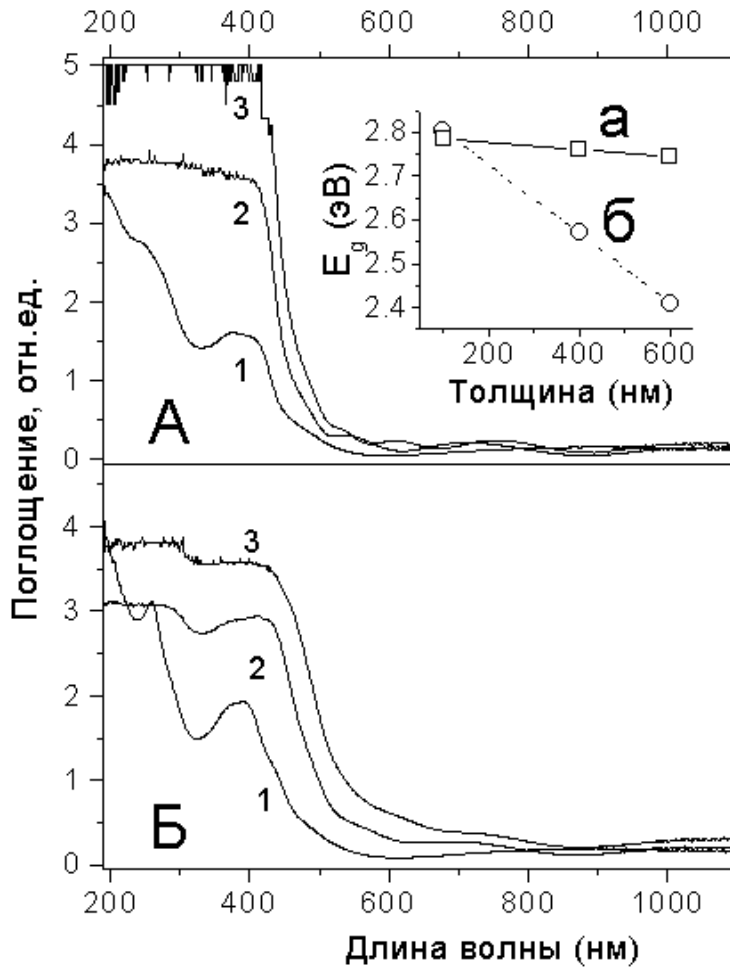


Рис. 3.23. Влияние толщины пленки на положение оптического края поглощения: УФ-спектры пленок толщиной [278]:

1 - 100, 2 - 400 и 3 - 600 нм.

А – температура отжига 275 °С,

Б – температура отжига 500 °С.

На вставке показаны зависимости E_g от толщины для температуры отжига: а - 275 °С, б - 500 °С.

Оказалось, что положение оптического края поглощения исследуемых слоев существенным образом зависит от толщины пленки. На рис. 3.25 приведены такие зависимости для пленок, отожженных при 275 и 500 °С. Видно, что для пленок, отожженных при 275 °С, эта зависимость гораздо слабее, чем для пленок той же толщины, отожженных при 500 °С.

Край полосы определялся из соотношения $(\alpha h\nu)^{1/n} = h\nu$. Коэффициент поглощения α определялся из соотношения $\alpha = (2.303 \cdot A)/t$, где A - поглощение, t - толщина пленки. Значение n определяется типом электронных переходов, ответственных за поглощение, и может принимать значения 1/2, 3/2, 2, 3 для прямых разрешенных, прямых запрещенных, непрямых разрешенных и непрямых запрещенных переходов, соответственно. Экспериментальные данные можно наилучшим образом аппроксимировать прямой линией для прямых запрещенных переходов, т.е. для $n = 3/2$. Зона проводимости V_2O_5 образована уровнями 3d ванадия, а валентная зона образована 2p уровнями кислорода. В стехиометрическом кристаллическом V_2O_5 фундаментальное поглощение обусловлено в основном переходами от волновых функций кислорода p-типа к волновым функциям ванадия 3d-типа вслед за прямыми запрещенными переходами.

Величина изменения энергии связана с диаметром кластера d формулой ($\Delta E \sim 1/d$); удобно графически изображать зависимость $E_g + \Delta E$ от d . Нужно знать величину E_g для чистого вещества в объеме. Для V_2O_5 $E_g = 2.35$ [207, 219]. На рисунке 3.24 показана зависимость энергии $E_g + \Delta E$ (эВ) от диаметра кластера (нм). В расчетах были использованы значения $m_e^*/m = 0.19$, $m_h^*/m = 0.9$, $\epsilon = 6.25$. Предполагая, что сдвиг края полосы поглощения в УФ-спектре обусловлен именно кластерами, мы определили размер кластеров по найденному краю поглощения. В таблице 3.9 приведены размеры кластеров, рассчитанные для пленок разной толщины, отожженных при 275 °С и 500 °С.

Таблица 3.9. Размеры зерен в пленках разной толщины, рассчитанные из УФ-спектров

Толщина слоя V_2O_5 (нм).	Размеры кластеров (нм), определенные по микро-электронным фотографиям		Размеры кластеров (нм), полученные из УФ-спектров	
	500 °С	275 °С	500 °С	275 °С
100	~5	~4	4.6±0.1	4.9±0.1
400	6-7	~6	6.6±0.15	5.1±0.1
600	-	>10	>12	5.3±0.1

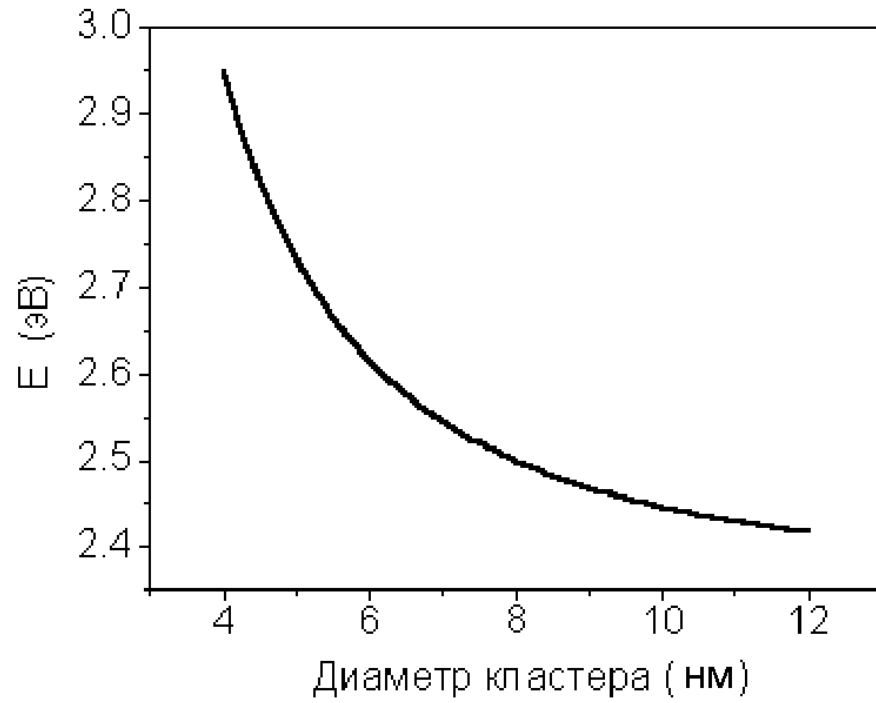


Рис. 3.26. Зависимость энергии $E=E_g+\Delta E$ (эВ) от диаметра кластера (нм). Зависимость получена с использованием уравнения 3.2.

Видно, что размеры зерен, полученные из УФ-спектров, совпадают с размерами зерен, которые были определены по микроэлектронным фотографиям.

Сдвиг края оптического поглощения возможен не только из-за размерного эффекта. Так, в [220] наблюдали сдвиг края поглощения при изменении толщины пленок V_2O_5 , полученных магнетронным распылением: для пленки толщиной $d = 150$ нм он составлял 2,5 eV, в то время как для более толстых пленок - 2,25 eV, то есть почти равен значению для объемного материала; исследование состава слоев показало, что тонкие пленки содержат примесь фаз V_2O_3 и VO_2 , но при увеличении толщины они становятся практически однофазными (V_2O_5). Это специфика слоев, полученных магнетронным распылением.

Чтобы ответить на вопрос, не связаны ли наблюдаемые нами сдвиги края поглощения с составом исследуемых слоев, было проведено исследование фазового состава пленок методом дифракции быстрых электронов на установке EF-Z4-Z-5 при напряжении 50-65 кВ (на отражение и на просвет). Для исследований на просвет пленки осаждались на мембрану нитрида кремния толщиной 80 нм. Показано, что уже при 275 °C получают поликристаллические пленки V_2O_5 без примеси других фаз. Межплоскостные расстояния (d) и относительные интенсивности линий (I) на электронограммах таких пленок и данные для V_2O_5 (N 9-387), взятые из картотеки *JCPDS – ICDD*, приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Сравнение экспериментальных значений межплоскостных расстояний и интенсивности линий с данными для V_2O_5 (N 9-387) из картотеки *JCPDS – ICDD*.

V_2O_5 , отжиг на воздухе при 275 °C, 30 мин												
$D, \text{Å}$	5.81	4.36	-	3.47	3.41	2.85	-	-	2.53	2.19	2.00	1.88
I_{rel}	20	90	-	18	100	60	-	-	50	15	15	15
$V_2O_5, [221]$												
$D, \text{Å}$	5.76	4.38	4.09	3.48	3.40	2.88	2.76	2.69	2.61	2.18	1.99	1.90
I_{rel}	40	100	35	8	90	65	35	16	40	18	18	18

На рис. 3.25 показан спектр комбинационного рассеяния пленки толщиной 675 нм, нанесенной на кремниевую пластину с подслоем SiO_2 (100 нм) и отожженной при 275 °C. Спектры КР записывали при помощи спектрометра Triplemate SPEX при возбуждении аргоновым лазером с длиной волны 488 нм. Положения наблюдаемых пиков хорошо согласуются с литературными данными для объемного орторомбического V_2O_5 [219, 222]. Пик при 518 см^{-1} отнесен к кремниевой подложке. Низкочастотный пик при 144 см^{-1} представляет собой жесткую слоеподобную моду и отнесен к колебаниям $-O-V-O-V-O-$.

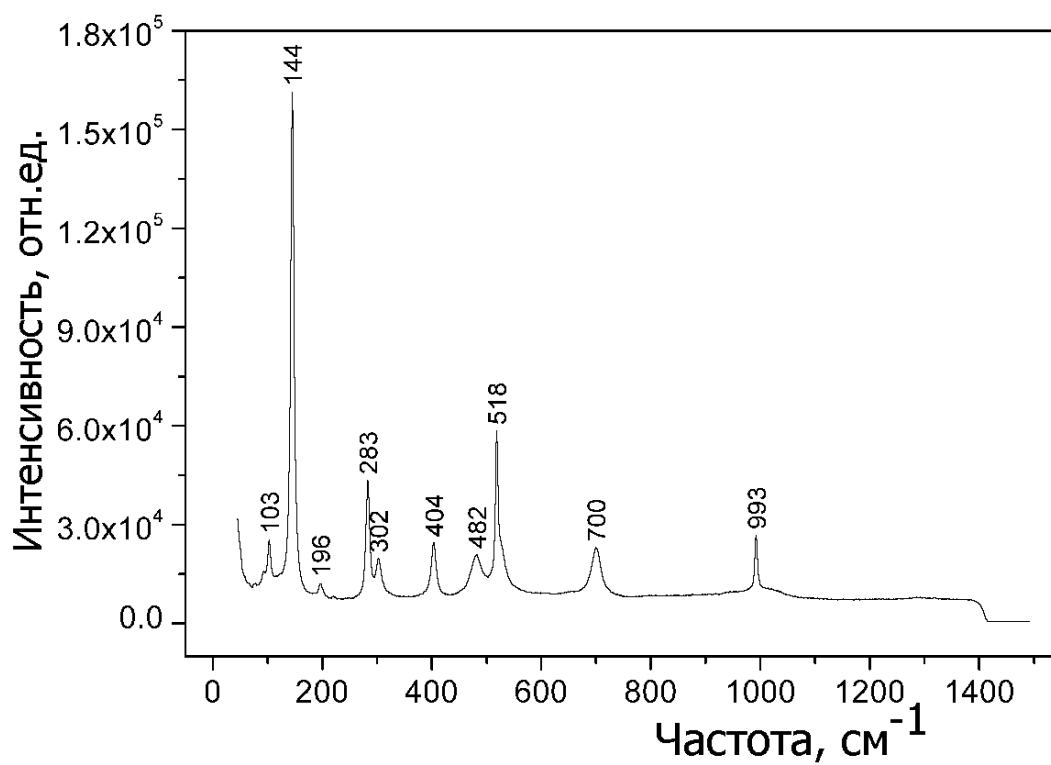


Рис. 3.25. Спектр комбинационного рассеяния пленки толщиной 675 нм, нанесенной на кремниевую пластину с подслоем SiO₂ (100 нм) и отожженной при 275 °С [278].

Присутствие этой моды является прямым подтверждением слоистой структуры пленок V_2O_5 .

Таким образом, на основании данных рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии можно утверждать, что полученные нами в одинаковых условиях при помощи золь-гель метода пленки V_2O_5 разной толщины однородны по составу. Поэтому можно заключить, что наблюдаемый сдвиг края полосы поглощения связан с изменением структуры пленки, а не с изменением стехиометрии. Действительно, из микроэлектронных фотографий видно, что слои состоят из мелких зерен с хаотичной ориентацией, причем с увеличением толщины пленки размер зерна увеличивается, и край полосы поглощения сдвигается в сторону меньших энергий.

Заключительные замечания к главе 3.

На основании исследования динамики и кинетики взаимодействия рецептор-агент на примере системы третичный амин – диоксид серы предложена диффузионная модель, описывающая совокупность процессов, протекающих в полисилоксан-алкильной пленке, в матрицу которой встроены рецепторные аминные группы. Такие пленки могут быть использованы в качестве чувствительного слоя твердотельных газовых сенсоров для анализа содержания диоксида серы в атмосферном воздухе на уровне единиц ПДК и выше.

Изучен процесс взаимодействия пленок солей бегеновой кислоты с газообразным сероводородом. Изучено влияние пористости пленок на скорость сульфидирования. Высокая скорость сульфидирования пленок бегената кадмия объясняется их большей пористостью по сравнению с пористостью пленок бегенатов цинка и меди: согласно теории протекания, в слоях бегената кадмия процесс идет во всем объеме, на глубине открытых пор, тогда как в бегенатах цинка и меди взаимодействие осуществляется послойно. Доказано, что при сульфидировании бегенатов образуются несферические кластеры (толщиной 1.0 – 1.2 нм и диаметром 5 - 10 нм). Тем самым выявлена важная роль пористости пленок в диффузионно-контролируемых химических реакциях в твердых пленках.

Глава 4. Измерение сил отрыва адсорбированной частицы от поверхности тонких пленок (новый метод).

Измерение силы связи между поверхностью и адсорбированной частицей важно для определения типа взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом. Как было показано выше, термодинамических данных для этого бывает недостаточно. Знание силы связывания также важно при разработке биосенсоров, когда по силе связывания (ген-антиген) можно распознавать присоединённую частицу. В работах [77, 223-228, 230] можно найти методы измерения силы связи, используя атомносиловую микроскоп. Предлагаемый нами метод измерения сил межмолекулярных взаимодействий на поверхности тонких пленок позволяет получить при использовании кварцевых микровесов достоверные данные о силе разрыва связи [231-233].

Работая с кварцевыми весами при исследовании адсорбции газов, мы заметили, что изменение частоты зависит не только от количества адсорбированного газа (давления в реакторе), но также от амплитуды возбуждения кварца. Если при малой амплитуде возбуждения сделать напуск газа в камеру, это приведет к уменьшению частоты кварца на Δf , но если теперь повышать амплитуду возбуждения, то частота кварца будет увеличиваться, давая другое значение Δf . Особенно это заметно для больших степеней заполнения поверхности адсорбированным газом. Эти наблюдения привели нас к развитию нового метода измерения силы связи адсорбата с поверхностью.

4.1. Применение кварцевых микровесов в качестве сенсорного устройства.

Кварцевые кристаллические микровесы (QCM) давно используются для исследования процессов осаждения, травления тонких пленок, адсорбции на тонких слоях в газовой фазе. Кварцевые микровесы представляют собой пластину монокристаллического кварца с металлическими электродами, нанесенными на обе стороны. Обычно используют так называемый АТ-срез, где кристалл колеблется в сдвиговой моде. Резонансная частота ($f_{рез}$) кристалла зависит от общего количества колеблющейся массы. Принцип действия микровесов заключается в том, что добавление какой-либо массы (m) на электроды или удаление ее вызывает сдвиг частоты, Δf . Чувствительность таких весов может достигать 1 нг/см^2 , что соответствует монослою адсорбированного вещества. Чувствительность зависит

от стабильности осциллятора, а также от точности и стабильности приборов, измеряющих параметры кварцевого резонатора.

С тех пор как Номура и Окухара [234] показали, что в кристалле, полностью погруженном в жидкость, можно также получить устойчивые колебания, кварцевый резонатор стал инструментом в электрохимии - так называемые электрохимические кварцевые микровесы (EQCM) [235, 236]; он может также использоваться как датчик в биомедицинских исследованиях [237, 238].

Если присоединенная к поверхности кварца пленка тонка и имеет достаточную жесткость, то уменьшение частоты пропорционально добавленной массе пленки. Таким образом, кварцевый резонатор используется как очень чувствительные микровесы. Масса присоединенного слоя рассчитывается с использованием известного уравнения Сауэрбрея [115]: $\Delta m = -C \Delta f / n$, где C – коэффициент, $\text{нг} \cdot \text{Гц}^{-2} \cdot \text{см}^{-2}$, n – номер обертона.

Можно оценить толщину пленки, используя уравнение: $d = \Delta m / \rho$, где ρ – плотность исследуемой пленки.

Во многих случаях пленка не является жесткой. Мягкая (вязкоупругая) пленка не полностью следует за колебаниями кристалла. Такое демпфирование колебаний кристалла является мерой мягкости пленки D и определяется как $D = E_{\text{lost}} / 2\pi E$. Здесь E_{lost} – энергия диссипации – энергия, теряющаяся за один колебательный цикл, E – полная энергия, запасенная осциллятором. Измеряя частоту гармоник и применяя математическое моделирование, нанесенную пленку можно детально охарактеризовать, т.к. вязкость, упругость, толщина и плотность влияют на $f_{\text{рез}}$ и D .

4.2. Измерение сил разрыва связей при помощи кварцевых микровесов.

4.2.1. Описание метода.

Метод измерения сил молекулярных взаимодействий позволяет исследовать силу связи в широком диапазоне – от весьма слабых неспецифических до водородных связей и сильных ковалентных взаимодействий. Суть метода заключается в воздействии механических колебаний с увеличивающейся амплитудой (кварцевый резонатор) на поверхность с адсорбированными на ней микрочастицами [231]. Отрыв частицы сопровождается возникновением акустической волны, которую мы регистрируем. То же самое пьезоэлектрическое устройство применяется как чувствительный микрофон, настроенный на

третью гармонику, для детектирования акустического шума, сопровождающего явление отрыва. В одном эксперименте этот метод дает усредненный результат по многим взаимодействиям, то есть позволяет получить достоверные данные за одно измерение. Отрывающая сила является функцией амплитуды напряжения, подаваемого на кварц. В эксперименте мы увеличиваем амплитуду сдвиговых колебаний кварца путем увеличения подаваемого на него управляющего напряжения. Скорость увеличения может влиять на наблюдаемый спектр сил отрыва: при медленном увеличении больше вероятность отрыва при термических флуктуациях, в то время как барьер для отрыва еще не преодолен [239]. По этой причине все измерения проводили при постоянной скорости нарастания амплитуды. Важно заметить, что, в отличие от атомной силовой микроскопии с нормальным направлением приложенной силы, в нашем методе сила тангенциальная (по касательной) см. рис. 4.1.

Кварцевые микровесы (QCM), используемые в этих экспериментах, представляют собой диск кристаллического кварца с золотыми электродами на верхней и нижней поверхности. При приложении переменного напряжения к этим электродам кристалл претерпевает сдвиговые колебания из-за обратного пьезоэлектрического эффекта [240]. Кварцевые микровесы имеют резкую резонансную частоту и высокое значение добротности (Q-фактора). В большинстве экспериментов с QCM измеряют изменения резонансной частоты или фазы при постоянном напряжении, приложенном к микровесам. Эти измерения используются для высокочувствительной регистрации изменений массы на кварцевой пластине. В работе [241] изучалась адгезия отдельной частицы золота к поверхности золота при фиксированном приложенном напряжении. Напротив, в наших экспериментах мы увеличиваем приложенное напряжение и тем самым – увеличиваем амплитуду осцилляций кварца. В наших экспериментах сферы из латекса удерживались на поверхности посредством множества взаимодействий (связей). Мы изучили неспецифическое взаимодействие (система латекс – золото) и систему с большим числом водородных связей (взаимодействия в системе стрептавидин – биотин), а также ковалентную связь (амидную).

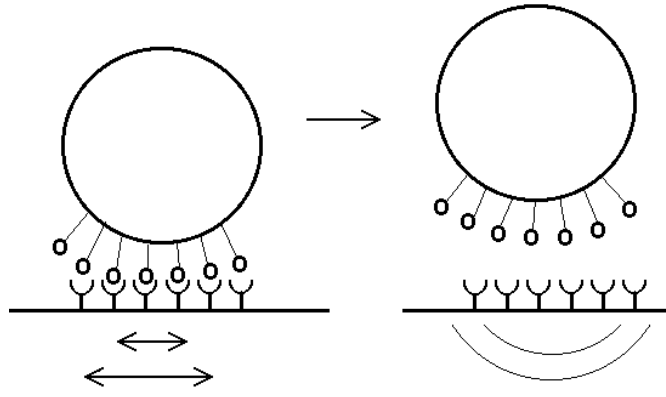


Рис. 4.1. Схема возникновения сигнала при отрыве частицы.

Кварцевые микровесы были изготовлены из полированных кварцевых пластин (АТ-срез), срезанных под углом 35° , диаметром 8.25 мм. На центральную часть пластин с обеих сторон наносили слой хрома (20-30 нм), затем золота (100-120 нм), в виде круга диаметром 4 мм. Резонансная частота кварца составляла 14.3 МГц. Q-фактор определяли, измеряя мощность как функцию частоты при фиксированном напряжении. Определяли ширину пика на половине его высоты ($\Delta f_{рез}$) и вычисляли добротность по формуле $Q = f_{рез}/\Delta f_{рез}$. В растворах эксперименты выполняли, располагая кварц рабочей поверхностью вниз и добавляя в сосуд воду до тех пор, пока не происходило смачивание краев резонатора за счет капиллярных сил.

4.2.2. Эксперимент. Схема установки и результаты.

В экспериментах использовали микросферы из латекса диаметром 5 мкм, отклонение размеров не превышало 1 %. Сферы наносили на поверхность резонатора равномерно, так что степень покрытия поверхности была около 1 %. При экспериментах в воздухе кварцевые микровесы располагались горизонтально, рабочей поверхностью кверху.

Раствор, содержащий сферы из латекса, наносили на поверхность кварца и высушивали в токе азота для получения физически адсорбированного состояния. Для изучения взаимодействия в системе стрептавидин – биотин растворяли биотинированный бычий сывороточный альбумин в буфере (10 мг/10 мл) и 20 мкл этого раствора наносили на поверхность (стрептавидин связывается с латексом ковалентными связями). Систему оставляли на 3-4 ч, затем промывали водой и сушили в токе азота. Для получения амидного связывания сначала поверхность обрабатывали 1 мМ раствором 12-меркаптокаприновой кислоты в этаноле в течение 24 ч. Кислотную группу активировали EDC-NHS в течение 40 мин, затем раствор удаляли и прибавляли сферические частицы с концевыми аминокруппами. После выдержки в течение 1 часа поверхность промывали водой, затем этанолом.

Общее время сканирования было 500 с. Наблюдения показали, что разрыв связи происходил с периодом 1-10 с. Поскольку на поверхности находится 10^4 - 10^5 сфер, это означает, что перед тем, как произойдет отрыв отдельной сферы, происходят колебания в среднем нескольких тысяч сфер. Этот процесс не является полностью случайным, так как происходит вблизи максимумов ускорения (и смещения). Сигнал регистрируется в том случае, если звук, возникший при отделении сфер от поверхности, имеет ту же частоту, что и максимумы ускорения. Этот шум имеет довольно широкую полосу, но максимумы частотного спектра

шума расположены вблизи частоты колебаний и ее гармоник. Этот шум слабый, и детектировать его надо с высокой чувствительностью. Используемый в работе кристалл кварца – чувствительный микрофон, но только вблизи своей резонансной частоты. Фундаментальная мода не слишком удобна для детектирования шума, вызванного разрывом связей, поскольку при этой частоте мы прикладываем большое возбуждающее напряжение, которое мешает детектированию шума. Вторая гармоника в нашей установке имеет полностью нулевой пьезоэлектрический эффект, поэтому не дает сигнала. Итак, первой подходящей модой является третья гармоника. Резонанс этой моды происходит при частоте $-3F + \Delta f$, где F – фундаментальная частота кварца, а Δf – величина от 5 до 85 кГц, в зависимости от типа резонатора; она определяется экспериментально. Эта частота была выбрана для синхронного усилителя для детектирования шума. Напряжение на кварце линейно увеличивали от 0 до 10 В, либо, наоборот, следили за шумом как функцией времени при фиксированном напряжении.

Опыты проводили в камере, снабженной двумя оптическими окнами. Через одно из них облучали систему светом лазера, через другое наблюдали при помощи оптического микроскопа за рассеянным светом. Кварц располагался в камере. На рис. 4.2. показана схема измерительной установки. На рис. 4.3 показаны данные, полученные в воздухе для неспецифического взаимодействия, взаимодействия стрептавидин – биотин и для амидной связи. Данные представлены как зависимость сигнала от подаваемого на кварц напряжения (далее мы называем такую зависимость спектром силы отрыва), а также как сдвиг от резонансной частоты фундаментального колебания в зависимости от рабочего напряжения. Максимально возможное напряжение в данной экспериментальной установке составляет 10 В. Спектр силы отрыва для неспецифически адсорбированной сферы из латекса имеет пик около 0.1 В. Мы обнаружили, что шум линейно пропорционален числу сфер на поверхности. Спектры для системы стрептавидин – биотин не имеют пиков вблизи этого значения, но содержат два пика около 6 В при большой загрузке (покрытие поверхности 1 %) и один пик – при меньшей загрузке (покрытие поверхности 0.1-0.2 %). Амидная связь вообще не дает пиков в спектре. Следует отметить, что пики в спектре силы отрыва резкие. Повторное сканирование в системе стрептавидин – биотин сразу за первым уже не дает пиков около 6 В, наблюдаются только слабые пики ниже 1 В, что говорит о том, что система не восстановилась.

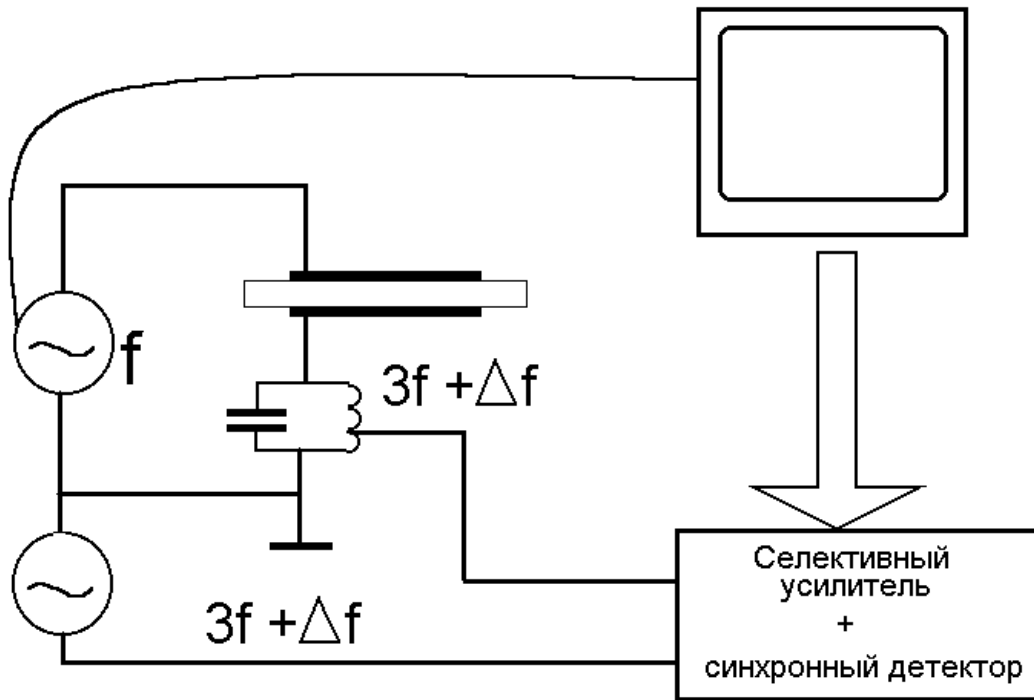


Рис. 4.2. Схема экспериментальной установки для измерения силы отрыва.

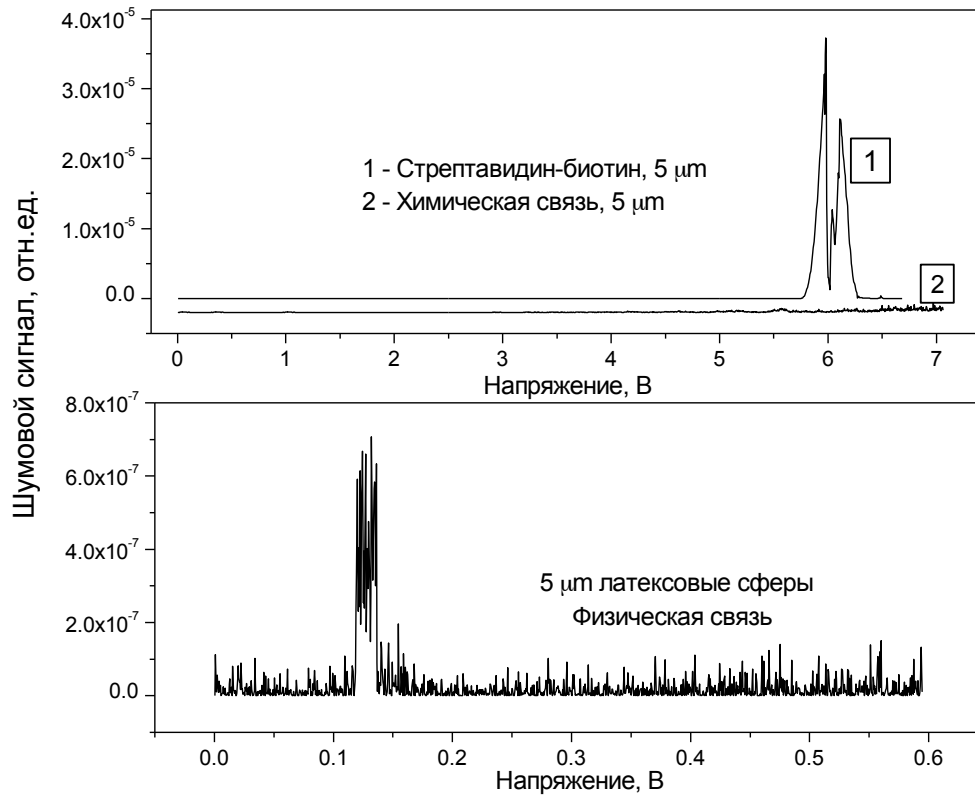


Рис. 4.3 (а). Спектры сил отрыва в зависимости от приложенного напряжения для неспецифического взаимодействия (латекс-золото), связи стрептавидин-биотин (стрептавидин ковалентно связан со сферами из латекса и биотинированным бычьим сывороточным альбумином на золоте) и химической связи (амидная связь, образованная между тиоловым слоем с концевой карбоксильной группой и сферой из латекса, модифицированной аминами) [231].

Через 6-12 часов связи восстанавливаются, и наблюдается спектр силы отрыва, идентичный первоначальному. Существуют экспериментальные свидетельства того, что чувствительность по массе и амплитуда резонатора меняются с пространственным расположением как в воздухе, так и в жидкости. В резонансе амплитуда имеет Гауссову форму, причем амплитуда максимальна в центре. Это могло бы означать, что в спектрах отрыва должны наблюдаться широкие пики с таким же распределением по Гауссу, а не резкие (узкие) пики, которые мы наблюдаем в действительности. Однако кварцевый резонатор, работающий как микрофон на третьей гармонике, дает узкий пик, с наибольшей чувствительностью в центре и с радиальным уменьшением чувствительности к краям. Для проверки мы проделали эксперименты с нанесением неспецифически адсорбированных сфер из латекса в центре резонатора и на краях. Эти эксперименты подтвердили, что основной вклад в детектируемый акустический шум вносят частицы, расположенные в центре резонатора. Зависимости сдвигов частоты от амплитуды напряжения показаны на рис. 4.3 (б). Резонатор без сфер не изменяет частоту с изменением напряжения. Напротив, неспецифически адсорбированные сферы дают сдвиг резонансной частоты между 0 и 1 В, и величина сдвига возрастает с увеличением приложенного напряжения. Сферы стрептавидин-биотин начинают давать сдвиг частоты только при напряжении около 6 В, как показали спектры отрыва. Этот сдвиг также возрастает с приложенным напряжением. Кварцевый резонатор с химически связанными сферами (амидная связь) дает сдвиг около 6 В и еще один – около 9 В, хотя ни при этих значениях напряжения, ни при других не наблюдается акустический сигнал. Мы объясняем эти изменения уменьшением массы из-за отрыва сфер от поверхности; затем сферы перекатываются по поверхности и со временем слетают с нее. При большой амплитуде мы наблюдаем, как это происходит за несколько секунд, а при меньшей амплитуде – медленнее. Удаление сфер с поверхности объясняет, почему мы наблюдаем восстановление частоты, в то время как авторы [241] наблюдали увеличение частоты в случае одиночной частицы, механически слабо прикрепленной к поверхности. Для того чтобы понять, почему в случае химической связи мы наблюдаем сдвиг частоты, но не детектируем акустического сигнала и не наблюдаем отрыва сфер, необходимы дальнейшие исследования. Наши результаты наводят на мысль, что, в то время как оба метода позволяют детектировать отрыв сфер от поверхности, регистрация шума является более чувствительным методом, чем измерение сдвигов резонансной частоты. Оба эти эксперимента показывают, что мы можем детектировать отрыв в случае неспецифических взаимодействий и в системе стрептавидин-биотин. Более сильное взаимодействие требует

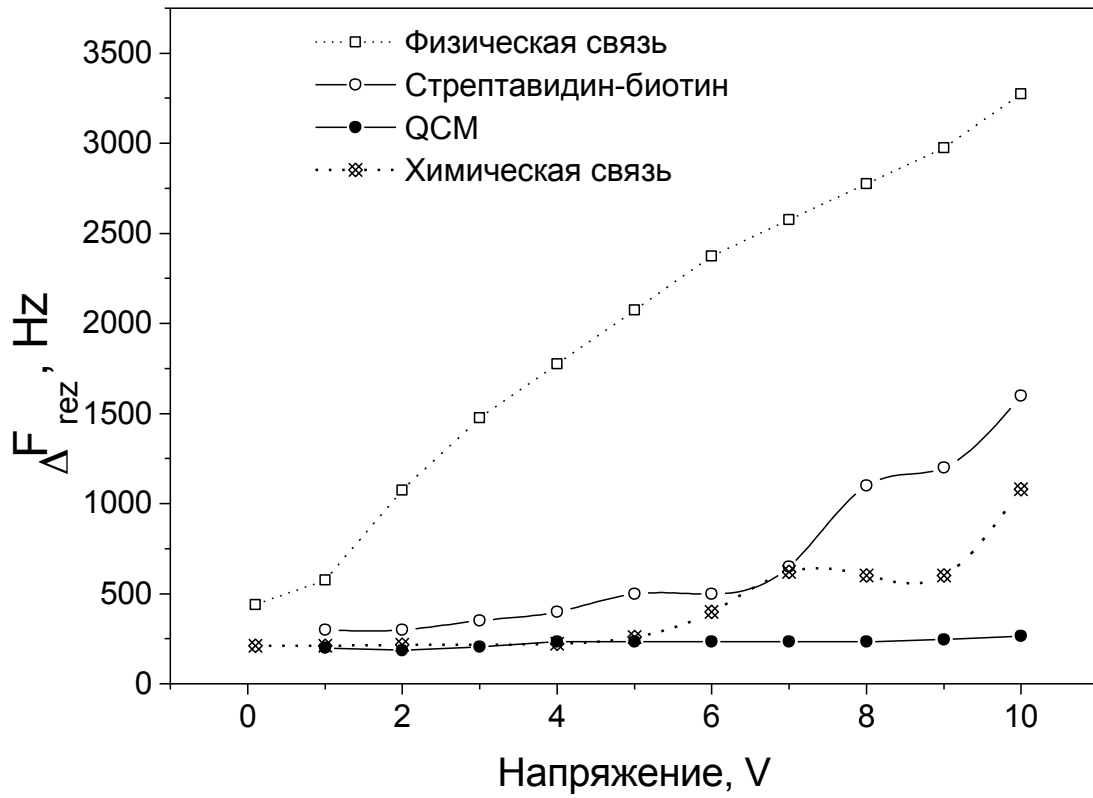


Рис. 4.3 (б). Сдвиг резонансной частоты кварцевого резонатора в зависимости от приложенного напряжения для неспецифического взаимодействия, связи стрептавидин-биотин и ковалентной связи [231].

более высокого напряжения (примерно в 60 раз более высокого), а в данных экспериментах сила недостаточна для разрыва такой связи. Мы провели серию экспериментов, в которых блокировали позиции стрептавидина на сфере биотином, а затем прикрепляли сферу к поверхности. Мы предполагаем, что блокирование является случайным процессом, так что доля позиций стрептавидина, заблокированных в контактной области между микросферой и поверхностью, такая же, как доля позиций, заблокированных по всей микросфере. На рис. 4.4 показаны вариации положения первого пика в зависимости от степени покрытия поверхности. По мере того как уменьшается число доступных позиций стрептавидина, происходит сдвиг пика в область низких напряжений. Однако зависимость не линейная. Если бы сила была пропорциональна числу взаимодействий стрептавидин – биотин, то по мере уменьшения числа таких взаимодействий из-за блокирования можно было бы ожидать линейного уменьшения силы отрыва с увеличением степени блокирования. Мы наблюдаем резкий скачок вниз при степени блокирования 70 %, что, вероятно, связано с разрывом оставшихся 30 % связей стрептавидин-биотин. Это важно для правильного определения силы отрыва.

Для дальнейшего выяснения механизма отрыва мы изучали зависимость сигнала от времени при напряжении, слегка превышающем то, которое требуется для отрыва. Напряжение, подаваемое на резонатор, меняется скачком от 0 до 1 В в случае неспецифического взаимодействия и от 0 до 8 В в случае взаимодействия стрептавидин – биотин. Результаты показаны на рис. 4.5. При неспецифическом взаимодействии сразу возникает сигнал, а затем следует серия пиков на больших временах. В эксперименте с системой стрептавидин-биотин не происходит немедленного отрыва, но через некоторое время мы наблюдаем сигнал по мере того, как сферы отрываются от поверхности. Наблюдаются два основных периода акустического сигнала при различных временах. Во время скачка напряжения не происходит разрыва связей, прикрепляющих сферу к поверхности. Но прежде чем мы увидим в микроскоп, как микросфера движется по поверхности, все такие связи должны разорваться. В это время мы детектируем акустический сигнал. В случае неспецифических взаимодействий это происходит немедленно, так как сфера уже имеет достаточную энергию для разрыва связи, удерживающей ее на поверхности. Для разрыва связи стрептавидин-биотин термической энергии недостаточно, и мы считаем, что наблюдаемая задержка связана с необходимостью разорвать достаточное количество связей, так что термические флуктуации смогут разорвать остающиеся связи.

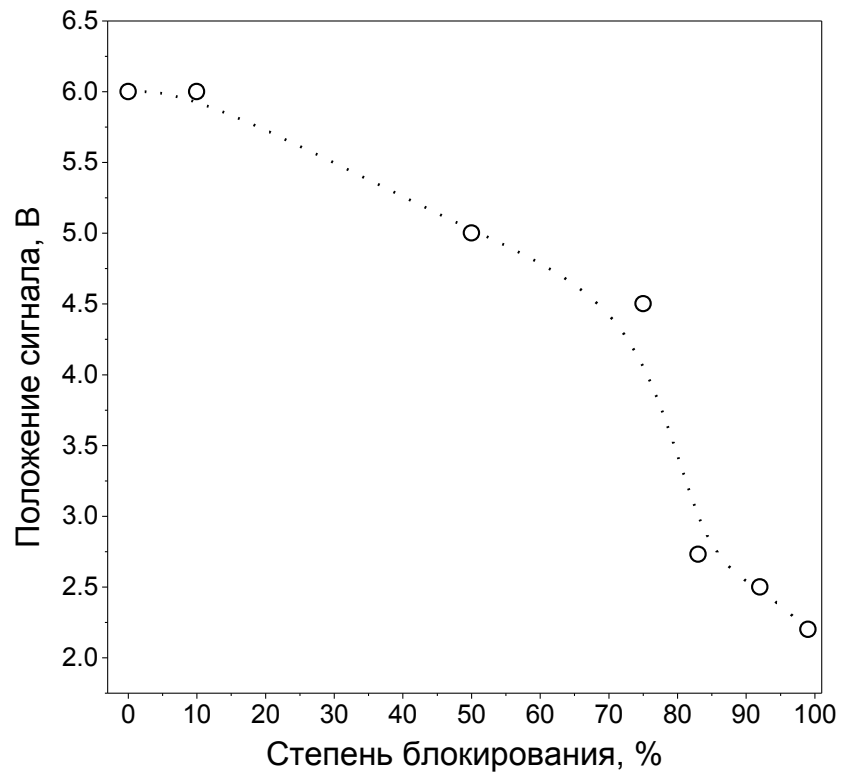


Рис. 4.4. Сдвиг положений первого и главного пиков в спектре силы отрыва при блокировании позиций стрептавидина на микросферах из латекса [231].

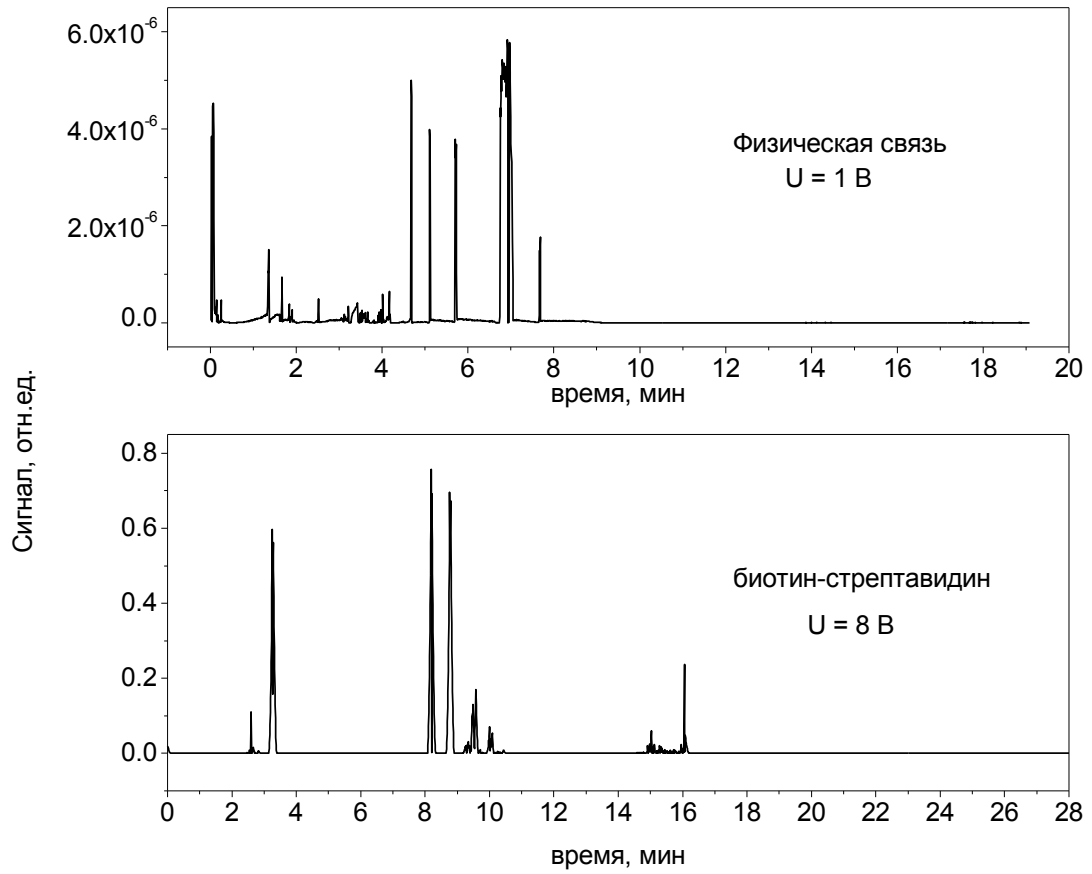


Рис. 4.5. Зависимость интенсивности сигнала от времени при постоянном напряжении для неспецифического взаимодействия и связи стрептавидин-биотин. В нулевой момент времени напряжение скачком менялось от 0 до 1 и 8 В, соответственно [231].

Иными словами, наблюдается положительная обратная связь. Для проверки этой гипотезы необходимы дальнейшие эксперименты с меньшими или большими скачками напряжения. Также надо отметить, что пики на рис. 4.5 следуют во времени не случайным образом. Возможно, при высоких степенях покрытия присутствует некая коллективная компонента наблюдаемых отрывов.

4.3. Теория отрыва частиц от поверхности.

Для того чтобы придать измерениям более количественный характер, мы оценили амплитуду колебаний кварцевого резонатора на основании экспериментальных данных и, следовательно, можем оценить силу, действующую на микросферу. Это было достигнуто измерением мощности, потребляемой резонатором, и его коэффициента добротности (обратной относительной ширины резонансной линии). Амплитуда колебаний кварцевого резонатора, A , задается выражением $A = (QP/(2\pi^3 f^3 M))^{1/2}$. Это уравнение основано на энергетическом балансе в предположении 100 % эффективности конверсии электрической энергии в механическую работу. Здесь Q – коэффициент добротности, P – электрическая мощность, поглощаемая кварцевым резонатором, f – резонансная частота кристалла кварца, M – эффективная масса кварцевой пластины резонатора (с учетом того, что амплитуда больше в центре резонатора). Похожее эмпирическое выражение дается в работе Боровского [242]: $A = 1.4 \times Q \times V_d$, здесь V_d амплитуда напряжения подаваемая на кварц. В наших экспериментах на воздухе было определено, что Q составляет 5000 – 15 000 при 6 В, в зависимости от применяемого резонатора и от нагрузки. Принимая Q равным 10 000, получаем значение амплитуды колебаний в центре резонатора 150 нм (для напряжения возбуждения 6 В). Порядок полученной величины соответствует результатам более сложных расчетов, выполненных в работе [243, 251, 253], где получено значение смещения 132 нм для кварцевого резонатора с резонансной частотой 5 МГц и добротностью при отсутствии нагрузки 100 000, для напряжения 1 В.

Полагая, что сфера вращается или проворачивается около закрепленной точки рис. 4.6-А, то момент инерции сферы вокруг центра оси можно записать как:

$$J_S = \int r^2 dm = 2\pi\rho \int_0^{R_0} r^4 \left(\sqrt{R_s^2 - r^2} \right) dr = \frac{2}{5} M_s R_s^2 \quad (4.1)$$

Здесь r – интегральный радиус, R_s – радиус сферы, M_s – ее масса, ρ – плотность сферы.

Ускорение в центре сферы a_c определяется как $a_c = F_t / M_S \quad (4.2)$

где F_t – полная приложенная сила. Угловое ускорение сферы ε_s запишется как

$$\varepsilon_s = \frac{F_t R_s}{J_s} = \frac{F_t R_s}{\frac{2}{3} M_s R_s^2} = \frac{5a_c}{2R_s} \quad (4.3)$$

откуда ускорение поверхности сферы, a_s , по отношению к ускорению в центре сферы a_c равно

$$a_s = \varepsilon_s R_s = \frac{5a_c}{2} \quad (4.4)$$

и следовательно, общее ускорение поверхности сферы a_{ts} равно

$$a_{ts} = a_c + a_s = \frac{7a_c}{2} \quad (4.5)$$

Другими словами, для сферы, поворачивающейся относительно точки прикрепления к поверхности, центр масс сферы проходит только $2/7$ расстояния, проходимого поверхностью при полной амплитуде вокруг точки поворота. Таким образом, ускорение точки на поверхности резонатора задается соотношением

$$a = \frac{2}{7} A (2\pi \cdot f)^2 \quad (4.6)$$

Если считать сферу жесткой, то приложенную к частице силу можно вычислить по уравнению

$$F = \frac{2}{7} mA (2\pi \cdot f)^2 \quad (4.7)$$

Эта формула получена решением уравнения движения для шарика, как бы болтающегося на шарнире вокруг точки контакта с резонатором и вращающегося при этом, а коэффициент $2/7$ учитывает тот факт, что центр масс сферы движется на меньшем расстоянии от точки поворота. Масса сферы равна 69 пг, поэтому сила (в расчете на одну сферу) оценивается в 26 мкН. Сравнивая эту величину с силой, которая необходима для разрыва одного взаимодействия стрептавидин – биотин (160 пН), получаем, что одновременно разрываются около 160 000 связей. По нашим оценкам, это отвечает 50 % (или более) от числа исходных связей стрептавидин-биотин между сферой и поверхностью, в предположении плотно упакованного слоя стрептавидина на поверхности сферы. Это разумно соответствует "перевороту", наблюдаемому для степени блокирования взаимодействий стрептавидин-биотин около 70 % (показанному на рис. 4.4). Хотя это лишь приближенный расчет, он показывает, что большинство связей, удерживающих сферу на поверхности, рвется одновременно. Это может быть причиной наблюдения резких пиков в спектре силы отрыва и появления детектируемого сигнала при отрыве. Все

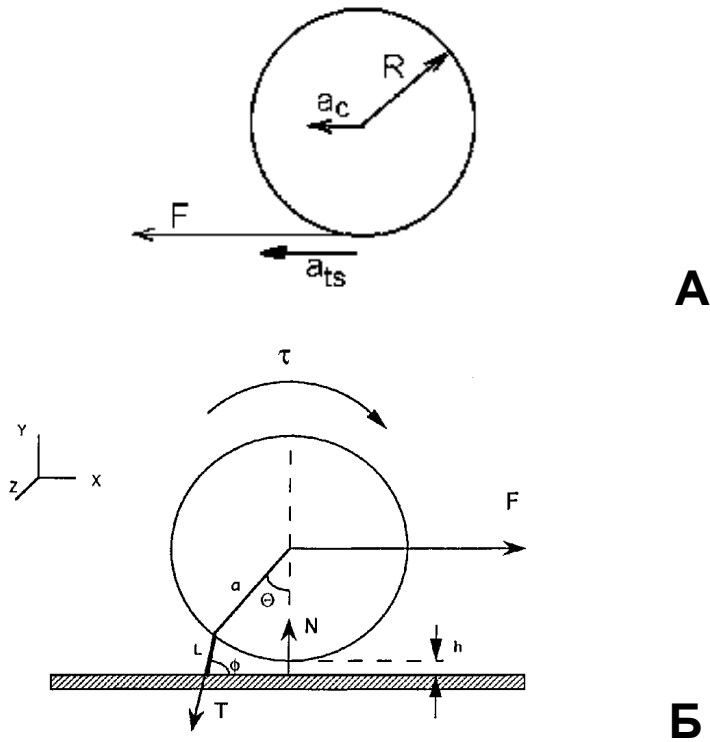


Рис. 4.6. Геометрия отрыва частицы от поверхности.

А. Частица массой M и радиусом R , прикрепленная в точке поворота, и возникающая инерционная сила F , а также тангенциальное ускорение a_t , приводящее к ускорению в центре частицы a_c .

Б. Случай одиночной связи, здесь a – радиус сферы, h – расстояние между сферой и поверхностью, L – длина связи, T – сила растяжения связи, N – сила, направленная по нормали, F – внешняя сила, τ – крутящий момент. Рисунок Б взят из работы [244].

вышеописанные результаты были получены на воздухе. Мы провели предварительные эксперименты в воде и наблюдали отрыв как в системе стрептавидин-биотин, так и в системе с химической связью, как показано на рис. 4.7. Мы наблюдаем сигнал и, следовательно, отрыв при 1 В для связи стрептавидин-биотин и около 10 В для химической связи. Наиболее вероятен разрыв связи золото-сера как самой слабой [229]. При проведении экспериментов в жидкости происходит конкуренция двух эффектов. Первый заключается в уменьшении коэффициента

добротности резонатора из-за того, что жидкость нагружает его и уменьшается амплитуда колебаний при определенном напряжении (по сравнению с воздухом). В нашем случае коэффициент добротности уменьшался примерно в 7 раз, но эта цифра менялась от эксперимента к эксперименту. Однако в жидкости на микросферы действуют силы вязкости, и, кроме того, эффективная масса увеличивается из-за связанного с микросферой слоя воды, что увеличивает силу отрыва сферы. Наблюдаемое нами уменьшение критического напряжения для системы стрептавидин-биотин (в 6 раз, т.е. от 6 до 1 В при переходе от воздуха к воде) и наблюдение разрыва химической связи в воде показывают, что последние эффекты доминируют. Поэтому необходимо выполнить эксперименты в жидкости.

Предполагая одинаковую (поверхностную) плотность связей для неспецифического взаимодействия, системы стрептавидин-биотин и для химической связи, а также допуская, что сила отрыва не меняется при переходе от воздуха к воде, мы можем получить относительный масштаб силы отрыва. Это примерно 1 : 60 : 600 для неспецифической связи, связи стрептавидин-биотин, химической связи, соответственно, хотя данные для неспецифического взаимодействия были записаны при меньшей скорости сканирования, чем для других связей, поэтому полученное значение его силы может быть несколько меньше действительного. Такое масштабирование кажется разумным и демонстрирует динамический диапазон метода. Опубликованные данные таковы: 160 пН для взаимодействия стрептавидин – биотин, 1.4 ± 0.3 нН для связи золото-сера. Таким образом, соотношение сил отрыва в наших экспериментах хорошо согласуется с известными данными, несмотря на тот факт, что мы прикладываем тангенциальную силу, тогда как в атомно-силовом микроскопе прикладываемая сила направлена по нормали, и прямое сопоставление не совсем корректно.

Так, в работе [244] проведен анализ влияния различных сил на отрыв частицы от поверхности. Когда между частицей и поверхностью существует только одна связь, то

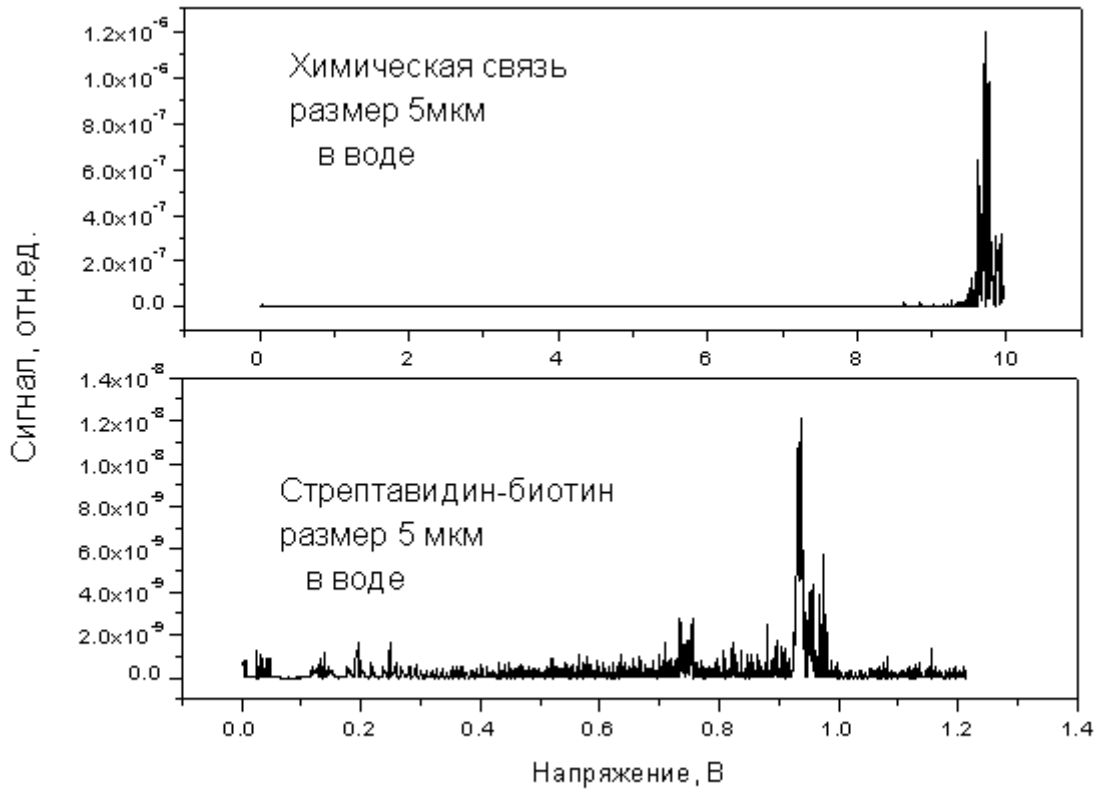


Рис. 4.7. Спектры сил отрыва в воде для взаимодействия стрептавидин-биотин и для химической (амидной) связи (аналогично Рис. 4.3.). Все сферы имеют диаметр 5 мкм [231].

перпендикулярные, касательные и сдвиговые силы, необходимые для разрыва связи, можно рассчитать аналитически. Критическая перпендикулярная сила, необходимая для разрыва одной связи, равна силе связи, потому что связь и приложенная сила действуют вдоль одной прямой. Но если реакция между прикрепляющейся молекулой и подложкой обратима, то перед определением силы связи надо задать длительность приложения силы, поскольку "обратимая" связь разорвется без приложения сил, если подождать достаточно долго. Пусть T_{ap} – время, в течение которого к связи приложена внешняя сила F . Тогда критическая сила будет определена как сила, способная разорвать связь с вероятностью $1 - e^{-1}$ в течение времени T_{ap} . Поскольку разрыв связи рассматривается как Пуассонов процесс, мы получаем

$$\exp(-kT_{ap}) = e^{-1} \quad (4.8)$$

и, следовательно, $k_r = 1/T_{ap}$. Подставляя k_r в уравнение, которое приводится в [245] авторы [244] получили

$$k_r = k_r^0 \exp\left(\frac{(\sigma - \sigma_{ts})(x - \lambda)}{2k_b T}\right)$$

и используя линейную зависимость силы от растяжения, $F = \sigma(x - \lambda)$, получаем значение силы связи F или, что эквивалентно, силу, необходимую для разрыва связи за время наблюдения T_{ap} . В работе рассмотрен случай (см рис. 4.6-Б), когда к частице приложена сила по касательной или сдвиговая. Возникающее растяжение связи T , можно рассчитать для механического равновесия силы в направлении x и вращения в направлении z :

$$F = T \cos \phi \quad (4.9)$$

$$\tau = -Ta \cos(\theta + \phi) \quad (4.10)$$

где τ - крутящий момент, приложенный извне (ноль для чисто касательной силы). Баланс сил по оси y опускаем, поскольку результирующая неспецифическая сила будет удерживать частицу для обеспечения равновесия сил перпендикулярно к поверхности.

Неспецифическая сила симметрична, и поэтому она не создает крутящего момента.

Поскольку $a/L \gg 1$, то величину θ можно считать малой и использовать приближение $\cos \theta \sim 1 - \theta^2/2$, $\sin \theta \sim \theta$, $\cos \phi \sim \pi/2 - \phi = \alpha$, $\sin \phi \sim 1 - \alpha^2/2$. Разделив уравнение 4.10 на

произведение a и ур. 4.9, получаем

$$\frac{\tau}{aF} = \frac{\sin \theta \cdot \sin \phi - \cos \theta \cdot \cos \phi}{\cos \phi} \cong \frac{\theta - \alpha}{\alpha} \quad (4.11)$$

Преобразуя, получаем

$$\theta = \alpha \left(1 + \frac{\tau}{aF} \right) \quad (4.12)$$

На рис. 4.8 видно, что α и θ геометрически взаимосвязаны:

$$L \sin \phi = h + a(1 - \cos \theta) \quad (4.13)$$

Подставляя уравнение 4.12 в ур. 4.13 в приближении $a \gg L$, получаем

$$\alpha = \sqrt{\frac{2(L-h)}{L + a \left(1 + \frac{\tau}{aF} \right)}} \cong \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{aF} \right)} \sqrt{\frac{2(L-h)}{a}} \quad (4.14)$$

Тогда из ур. (4.9)

$$F = T \cos \phi \cong \alpha T \quad (4.15)$$

Уравнение 4.15 задает соотношение между растяжением связи (T) и приложенной касательной или сдвиговой массовой силой. Оно следует из принципа сохранения механической энергии и из геометрических соображений. Если приравняем T к $NCF(1)$ – критической силе для разрыва связи – то F представляет собой тангенциальную (касательную) критическую силу $TCF(1)$ или сдвиговую критическую силу $SCF(1)$ для отрыва сферы, привязанной единственной связью. Таким образом, α есть соотношение между тангенциальной и нормальной силами, необходимыми для отрыва частицы. При приложении к сфере тангенциальной силы ($\tau = 0$) уравнение 4.15 запишется как

$$F = T \sqrt{\frac{2(L-h)}{a}} \quad (4.16)$$

Сделанные авторами [244] оценки, показали, что для единственной связи сила, приложенная перпендикулярно, должна быть в 20 раз больше по величине, чем в случае силы, направленной по касательной. При высокой плотности рецепторов силы, направленные по касательной, могут быть в 56 раз более эффективными для отрыва частиц от поверхности, чем перпендикулярные силы. Силы, приложенные под углом к подложке от 0 (касательная) до 80° , столь же эффективны при отрыве сферы, как и касательные.

Таким образом, сравнение приведенного выше теоретического рассмотрения с нашими экспериментальными результатами позволяет предположить, что в реальном эксперименте трудно с высокой точностью достичь перпендикулярности приложенной силы, и, скорее всего, некоторая составляющая, направленная по касательной к подложке, присутствует практически всегда. В наших опытах смещение происходит параллельно поверхности подложки, а в атомно-силовом микроскопе считается, что сила

перпендикулярна подложке. Тем не менее, наши результаты совпадают с теми, которые получены методом атомно-силовой микроскопии.

Измерения можно было бы сделать более количественными при помощи подходящих калибровочных экспериментов с известными (поверхностными) плотностями связей. Хотя силы, прилагаемые к сферам из латекса, велики из-за большой массы сфер по сравнению с силами в методе атомно-силовой микроскопии, наши данные показывают, что можно работать с частицами нанометрового диапазона размеров, при гораздо меньшем числе связей частицы с поверхностью резонатора. Для примера на рис. 4.8 приведены данные для частиц диоксида кремния диаметром 14 нм на воздухе. В первом скане наблюдался пик при 6.5 В (в отличие от случая со сферами из латекса диаметром 5 мкм в воздухе, когда пик наблюдался при 0.1 В). Во втором скане все частицы были оторваны от поверхности, и пика не было.

Для выяснения механизма разрыва связей необходимы дальнейшие эксперименты. Однако на данной стадии мы можем отвергнуть некоторые механизмы. К разрыву связей может приводить нагревание, но в наших опытах температура увеличивалась на 30 К в воздухе и 7 К в воде, а этого недостаточно для объяснения наблюдаемого разрыва химической связи. Наиболее вероятным объяснением является действие силы, приложенной к частице в результате большого ускорения, которому подвергается частица. Наши эксперименты показывают, что при определенной критической амплитуде ускорения и, следовательно, сила, действующая на сферу в центральной области резонатора, достаточны для быстрого разрыва связей, удерживающих частицу на поверхности резонатора. Во время скана некоторые из связей разрываются. При этом критическом ускорении возникает положительная обратная связь, поскольку при разрыве одной связи та же сила прикладывается к меньшему числу связей, рвется вторая связь, и так происходит быстрый разрыв остальных связей. Эта модель соответствует всем нашим экспериментальным данным и объясняет наличие резких пиков в спектрах сил отрыва.

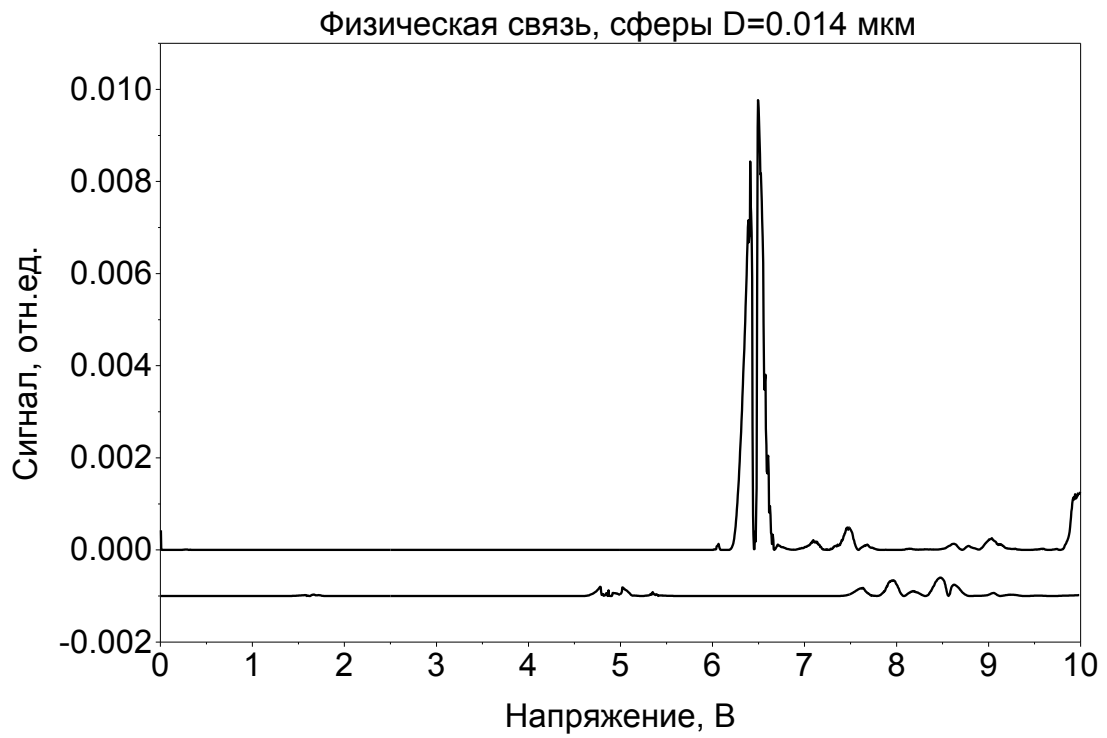


Рис. 4.8. Спектры сил отрыва в воздухе для неспецифически связанных частиц диоксида кремния диаметром 14 нм. Показаны первый и второй сканы [232].

4.4. Практическое использование метода.

4.4.1. Определение бактериофагов.

При помощи описанного метода оказалось возможным детектировать специфически адсорбированные бактериофаги [232], разрывая связи между белками на оболочке фага и лигандами, иммобилизованными на поверхности кварцевого резонатора (микровесов). Неспецифически адсорбированные фаги не мешают определению. Метод дает надежные результаты в диапазоне 5 порядков по концентрации фагов, а его чувствительность позволяет детектировать всего 20 фагов.

Для нанесения фагов на поверхность кварцевого резонатора ее покрывали слоем растворимого крахмала, содержащего разветвленный полимер мальтозы. Крахмал модифицировали меркаптокаприновой кислотой и химически (при помощи связи сера – золото) прикрепляли к золоту, находящемуся на поверхности кварцевого резонатора. Эксперименты проводились как в воздухе, так и в жидкости. На обработанную таким образом поверхность наносили смесь равных количеств мальтозо-связывающего фага и немодифицированного фага. На рис. 4.9 показана зависимость интенсивности детектируемого звукового сигнала от величины переменного напряжения, подаваемого на кварцевый резонатор.

Для оценки силы, необходимой для отрыва специфически связанных фагов в воде, применяли следующую процедуру. В воде пик для специфически связанных фагов наблюдается при напряжении 9 В, а для неспецифически связанных – при 1.2 В. Сила отрыва пропорциональна напряжению, при котором детектируется акустический сигнал. Таким образом, сила, необходимая для отрыва специфически связанного фага, в 7.5 раз больше, чем для отрыва неспецифически связанного фага. Решая уравнение движения для фага в воде, вначале рассчитываем силу, необходимую для отрыва неспецифически связанного фага в воздухе. Это значение составляет ~ 20 пН (на основании рассчитанного значения амплитуды сдвига осциллятора при отрыве 90 нм [231] и массы фага [246]). Если в присутствии воды сила отрыва неспецифически связанного фага не меняется, то для специфически связанного фага сила оценивается в ~ 150 пН. Это соответствует величине ~ 30 пН на одну связь, в предположении, что фаг имеет 5 связей с мальтозой. Такая величина связи кажется разумной; для сравнения, сила разрыва связи стептавидин-биотин составляет 160 пН, а типичная связь антиген – антитело - ~ 50 пН.

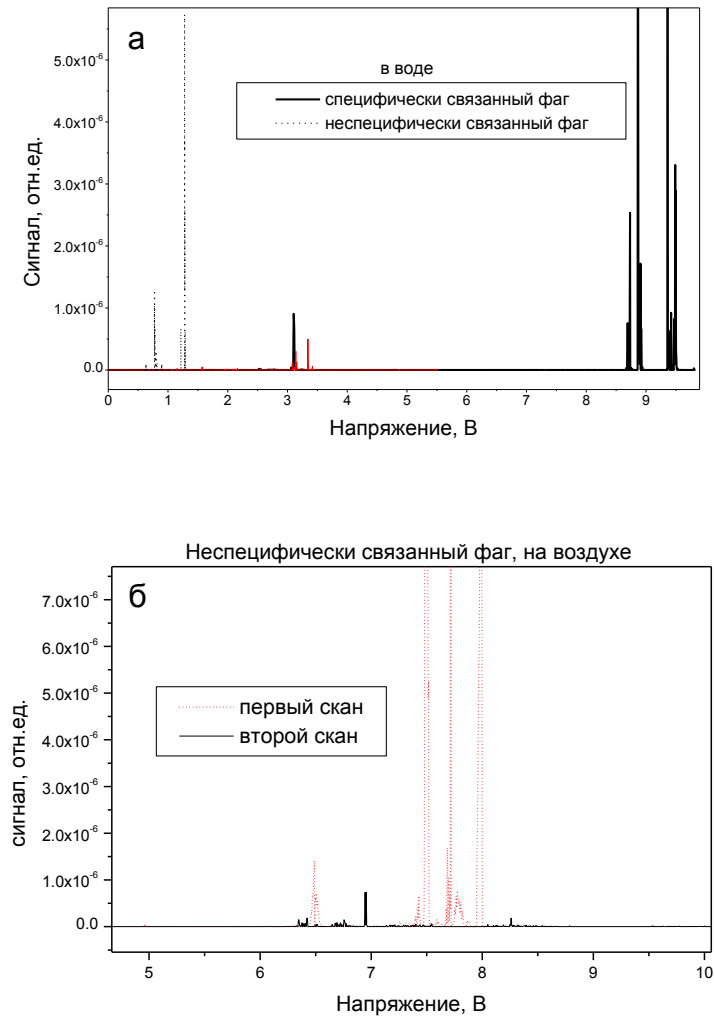


Рис. 4.9. (а) Зависимость интенсивности детектируемого звукового сигнала от подаваемого на кварц переменного напряжения (от 0 до 10 В) в воде, для $\sim 5 \cdot 10^8$ неспецифически адсорбирующихся фагов и примерно такого же количества мальтозо-связывающего фага на поверхности кварцевого резонатора, покрытого химически связанным с ней крахмалом. Детектируемый сигнал возникает при разрыве всех связей, соединяющих фаги с поверхностью. Время сканирования 1000 с. Наблюдаются хорошо различимые пики при разном значении напряжения для двух типов фагов.

(б) Зависимость интенсивности сигнала от подаваемого напряжения для $\sim 1 \cdot 10^9$ фагов, неспецифически связанных на поверхности кварца, покрытой крахмалом, на воздухе. Второе сканирование: отсутствие сигнала показывает, что все фаги были удалены с поверхности кварца со время первого сканирования.

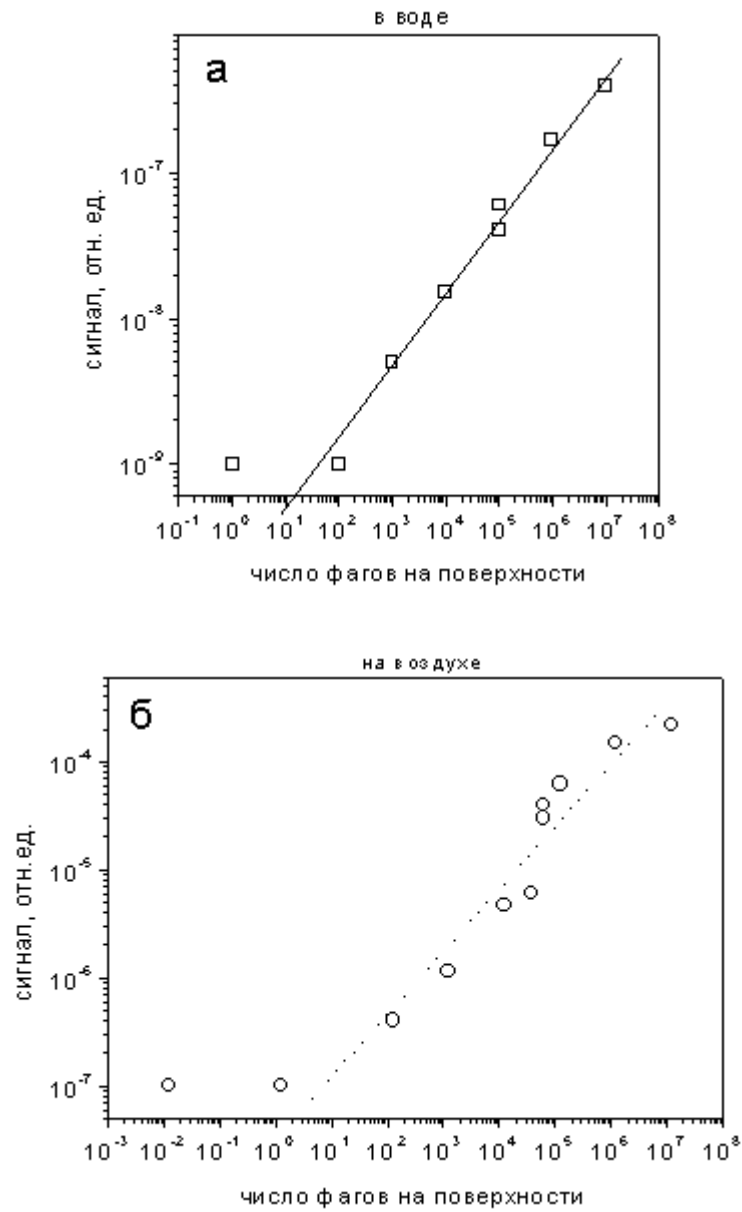


Рис. 4.10. а – мальтозо-связывающие фаги в воде, б – неспецифически связанные фаги на воздухе. Видно, что интенсивность сигнала пропорциональна числу фагов на протяжении по меньшей мере 5 порядков по концентрации фагов. Оценки чувствительности показали, что в воде ~800 фагов определяются с вероятностью 99 %, а на воздухе – 20 фагов с такой же вероятностью.

Чтобы оценить чувствительность метода, делали опыты с разбавленными образцами. Измеряли силу отрыва мальтозо-связывающих фагов в воде и неспецифически связанных фагов в воздухе (для подтверждения числа фагов, прикрепленных к поверхности, проводили дополнительное исследование поверхности методом атомно-силовой микроскопии). На рис. 4.10 показаны интегральные интенсивности пиков в зависимости от числа фагов на поверхности.

4.4.2. Определение вирусов.

Описанный метод мы применили также к определению вирусов [233]. Для этого на поверхность золота, нанесенного на кварцевый резонатор, наносили самовыстраивающийся монослой меркаптоундекановой кислоты, для того чтобы иметь поверхность со свободными карбоксильными группами. Взаимодействием с водорастворимым 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодииимидом эти группы переводили в сложноэфирные N-гидроксисукцинимидные, которые связывали с моноклональными анти-gD IgG антителами (LP2) [247]. Непрореагировавшие эфирные группы блокировали действием раствора этаноламина. Для того чтобы проверить, сохраняется ли при иммобилизации антитела его сродство к gD, связывание проводили также на идентичной поверхности, приготовленной на тонком предметном стекле, и исследовали при помощи биосенсора BIACORE [248]. Вирусы HSV1, как содержащие (HSV1-gD⁺), так и не содержащие gD (HSV1-gD⁻), выделяли из инфицированных клеток и определяли концентрацию вирусных частиц при помощи электронной микроскопии, используя сферы из латекса диаметром 200 нм как внутренний стандарт. Оба препарата разбавляли до концентрации $5 \cdot 10^8$ частиц/мл в буферном растворе, содержащем 1 % бычьего сывороточного альбумина. Специфическое детектирование HSV1. По одному микролитру каждого образца помещали в центр диска кварцевого резонатора, обработанного анти-gD моноклональными антителами, выдерживали 40 мин, промывали буферным раствором и проводили сканирование, меняя напряжение от 0 до 10 В. Для образца gD⁺ наблюдался резкий пик при напряжении 7.4 В (интенсивность 450 отн. ед.).

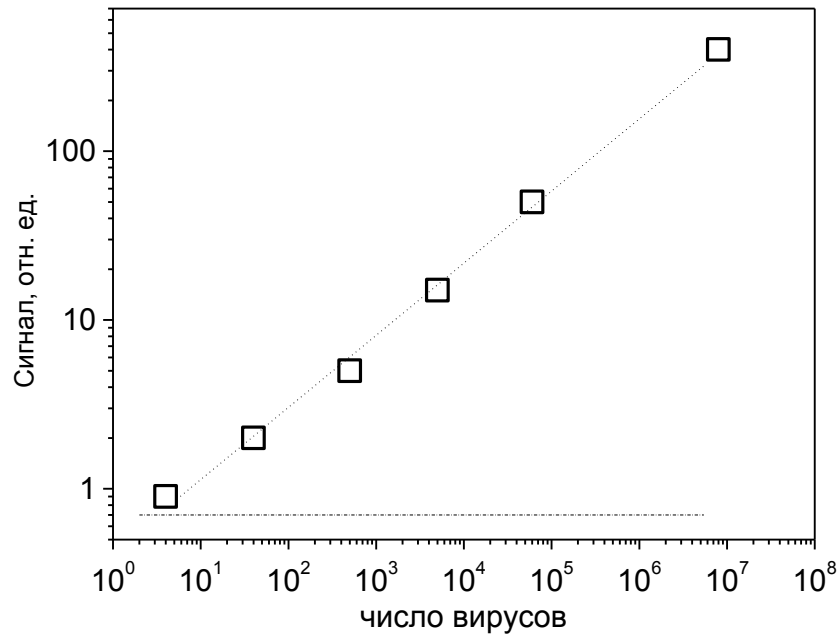


Рис. 4.11. Зависимость интенсивности сигнала от числа вирусов.

Последовательные 10-кратные разбавления HSV1 gD⁺ (буферным раствором). Проба объемом 1 мкл (1) или 40 мкл (2) выдерживалась 40 мин при комнатной температуре на кварцевом резонаторе, покрытом анти-gD IgG моноклональными антителами.

Прерывистой горизонтальной линией показан уровень шума [233].

Для образца gD^- сигнала не наблюдалось. Это означает, что связывание вируса с поверхностью проходило специфически через взаимодействие антитело – gD . Второе сканирование, следующее немедленно за первым, уже не давало сигнала. Это означает, что все вирионы были оторваны от поверхности. Для опеределения пределов чувствительности метода проводили последовательное разбавление HSV1 gD^+ буферным раствором. Сигнал при напряжении 7.4 В, соответствующий отрыву вируса, в логарифмической шкале зависел линейно от концентрации вируса на протяжении шести порядков (по концентрации), как показано на рис. 4.11.

Заключительные замечания к главе 4.

В главе 4 описан новый чувствительный, количественный и малозатратный метод исследования сил связи ("молекулярное узнавание"). Показано, что наблюдаемые спектры сил отрыва имеют резкие пики, причем положение пиков определяется силой связывания частицы с поверхностью, а также массой частицы. Этот метод детектирования разрыва связей более чувствителен, чем метод импеданса. Относительные величины сил отрыва, измеренные нами, находятся в хорошем согласии с результатами измерений методом атомно-силовой микроскопии.

Метод имеет перспективы применения для разделения частиц и сортировки их по размерам. Эксперименты на воздухе показали, что можно четко различить сферы, меченные стрептавидином, и обычные сферы из латекса, прикладывая напряжение выше 0.1, но ниже 6 В. Обычные сферы из латекса удаляются с поверхности при таком напряжении, а меченные стрептавидином – остаются. Такой метод разделения может применяться в том числе и в биосенсорах. Показано, что этот метод позволяет количественно определять бактериофаги и вирусы на протяжении 5-6 порядков по концентрации с чувствительностью до 20 фагов и до одиночных вирусов. Таким образом, этот метод может служить основой развития биологических сенсоров.

Дальнейшее развитие метода может идти по пути увеличения чувствительности, вплоть до одиночной молекулы. Чтобы добиться этого, необходимо повышать рабочую частоту кварцевого резонатора, но из-за существования в настоящее время ограничений, связанных с техническими трудностями при регистрации высоких частот (несколько гигагерц), это остается вопросом будущих исследований.

Глава 5. Квантовохимическое моделирование адсорбционных процессов и химических превращений в тонких пленках.

Успешность квантовохимического рассмотрения адсорбционных взаимодействий определяется возможностями квантовой химии в описании электронных структур молекул и взаимодействий между молекулами. В связи с трудностью точного описания многоатомных систем становится важным вопрос о выборе корректных упрощений (допущений), и для получения надежных результатов важно проводить экспериментальную проверку промежуточных и конечных результатов. В этой главе на нескольких примерах будет показано, как можно с помощью моделирования описать взаимодействие поверхности твердого вещества в виде тонкой пленки с газообразными реагентами и предсказать направление процесса.

Идея предлагаемого подхода заключается в том, что моделирование процесса осуществляется через некоторое промежуточное состояние, условно называемое нами адсорбционным комплексом, - АК. Это состояние мы находим по минимуму энергии в результате расчета и делаем вывод о существовании такого адсорбционного комплекса и о направлениях его дальнейшего превращения.

5.1. Образование адсорбционного комплекса.

При моделировании мы рассматриваем функциональную группу молекулы из пленки и приближающуюся к ней молекулу газа. Считаем, что при таком сближении образуется адсорбционный комплекс, в котором осуществляется Ван-дер-Ваальсова связь между молекулой газа и функциональной группой. Для расчета структуры и энергии таких комплексов хорошо подходит метод молекулярной механики MM2, тогда как при расчете начального состояния (до сближения) и продукта реакции (если она происходит) применимы полуэмпирические квантовохимические методы MNDO/PM3. Чтобы не увеличивать время счета, в основном расчете рассматривалась только часть органической молекулы или лишь небольшой фрагмент кристаллической структуры твердой фазы, а именно функциональная группа. Но предварительно, с меньшей точностью, проводился расчет для всей молекулы или довольно большого фрагмента кристаллической структуры, и при этом рассматривались

различные возможные варианты структуры Ван-дер-Ваальсова комплекса. Вариант, обеспечивающий максимальный выигрыш по энергии, выбирался для основного расчета.

В результате основного расчета, оптимизируя структуру по минимуму энергии, с большей точностью определяли значения длин связей, углы между связями, порядок (кратность) связи в адсорбционном комплексе. Для того чтобы делать выводы о возможности химического превращения, сравнивали значения энергии исходного состояния (невзаимодействующие газ и функциональная группа) – E_1 , адсорбционного комплекса (АК) – E_2 и конечного состояния (предположительного продукта реакции) – E_3 . При соотношении $E_1 > E_2 > E_3$ предполагалось, что химическая реакция в рассматриваемом направлении возможна.

Описываемый подход был применен на нескольких системах, причем для проверки надежности метода на стадии его разработки проводилось сопоставление с экспериментальными результатами. Рассмотрим несколько примеров применения этого подхода для различных систем.

5.2. Исследование адсорбции. Поиск рецепторов.

Один из важных, но малоисследованных аспектов квантовохимического рассмотрения специфической адсорбции газов на тонких пленках - применение полуэмпирических методов для исследования явления рецепции газов. Напомним, что полуэмпирические методы были разработаны для решения разнообразных задач. Например, MNDO, AM1 и PM3 были разработаны для расчета теплот образования и структур большого числа органических соединений. Метод PM3 гораздо лучше, чем AM1, вычисляет теплоты образования азот-, серу- или фосфорсодержащих органических соединений (точность в 4-5 раз выше, чем у AM1). Метод PM3 используется для вычисления спиновой плотности (в структурах с неспаренным электроном). Применение всей совокупности расчетных (полуэмпирических) методов в сочетании с экспериментальной проверкой всех важных стадий вычислений позволяет корректировать теоретическое рассмотрение, попутно давая адекватные объяснения экспериментальным результатам.

Для исследования явления рецепции (и для решения соответствующих прикладных задач, например, для разработки твердотельных газовых сенсоров) необходимы чувствительные слои с селективными адсорбционными центрами. Чтобы детектировать газовый компонент или частицу дисперсной фазы, необходимо присутствие функциональной

группы, способной выполнять роль "хозяина" по отношению к "гостю" – детектируемой молекуле (частице). Использование органических молекул, имеющих подходящие функциональные группы, в качестве рецепторов дает существенный выигрыш в селективности. Для исследования адсорбции на тонком слое с такими поверхностными группами их необходимо встроить в твердотельную матрицу. Для встраивания функциональных групп в пленки могут применяться методы, уже перечисленные в главе 3, а также напыление в вакууме для получения кластеризованных пленок.

Теперь нужно ответить на вопрос: на взаимодействии с какими адсорбатами следует сосредоточить исследование? Сенсорные устройства необходимы для быстрого и чувствительного определения газовых компонентов, например, в задачах технологического контроля, охраны окружающей среды, а также в биологических и медицинских исследованиях. Для задач, связанных с безопасностью среды обитания человека, бывает необходимо контролировать содержание в воздухе таких газов, как оксиды азота, сероводород, диоксид серы, иод, углеводороды различных классов. При разработке сенсоров на конкретные газы учитывается химическая природа этих веществ. Так, для регистрации SO_2 было предложено [188] использовать в качестве рецепторов замещенные амины, поскольку диоксид серы образует с аминами донорно-акцепторные соединения. Ранее было показано при помощи ИК спектроскопии, что диоксид серы образует с аминами комплекс [177, 249]; было экспериментально установлено, что адсорбирующая способность аминов по отношению к SO_2 увеличивается с увеличением числа метильных заместителей у аминного атома азота [188]. В качестве исходного шага для разработки нового теоретического подхода мы провели моделирование для сравнения с этими экспериментальными результатами.

5.2.1. Моделирование взаимодействия диоксида серы с замещенными аминами и сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными.

Для моделирования взаимодействия SO_2 с аминами мы провели расчет структур и энергий АК с аминами, содержащими разное число метильных и этильных групп. Рассматривали аминную группу в кремнийорганическом соединении – аминопропилтриэтоксисилане: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_1\text{R}_2$, где R_1 и R_2 представляли собой H , CH_3 , C_2H_5 в разных сочетаниях (Таблица 5.1).

Полный расчет взаимодействия SO_2 с молекулой-рецептором проводился квантовохимическими методами MNDO/PM3. Расчет был основан на использовании метода самосогласованного поля (для учета межэлектронного отталкивания) и градиентного метода

(для поиска минимума полной энергии как функции координат атомов). Метод позволяет получить данные о геометрии молекулы, дипольном моменте, теплоте образования [102, 255].

Результаты моделирования сравнивали с экспериментальными результатами, известными из литературы. Выполненное нами моделирование показывает, что выигрыш энергии при образовании АК увеличивается при замещении атома водорода аминной метильной и этильной группой; соответствующее расстояние между атомами серы и азота в АК при этом уменьшается. По данным моделирования, самый эффективный АК – между SO_2 и диэтиламинопропилтриэтоксисиланом (ДЭАПТЭС). Результаты моделирования были подтверждены экспериментальными данными [181, 188], т.е. самый выгодный рецептор на SO_2 содержит две этильные группы. Данные, полученные моделированием, приведены в Табл. 5.1.

Таблица 5.1. Вычисленные энергии образования и дипольные моменты АК, образованного SO_2 и аминной группой с различными заместителями (R_1, R_2).

Заместитель	H,H	H,Me	H,Et	Me,Me	Et,Et
ΔE (кДж/моль)	15.75	20.24	18.23	20.28	23.80
ΔD (Дебай)	3.34	2.31	2.34	3.65	4.23

Из экспериментов известно, что образование АК с SO_2 вызывает существенное изменение дипольного момента. Например, в [189] было показано, что дипольный момент комплекса триэтиламина с диоксидом серы равен 4.8 D. Дипольный момент комплекса SO_2 с ДЭАПТЭС равен ≈ 4.02 D [181]. Это вполне сравнимо с величиной, полученной при моделировании АК (4.23 D).

Таким образом, выполненное нами моделирование полуэмпирическими методами MNDO/PM3 и методом молекулярной механики MM2 показывает, что адсорбирующая способность аминов по отношению к SO_2 увеличивается с увеличением числа метильных заместителей и при замене метильных групп на этильные. Однако выполненный нами по такой же методике расчет взаимодействия молекулы воды с аминной группой показал, что такие слои также адсорбируют воду, что было подтверждено нами экспериментально. Чтобы уменьшить адсорбцию воды, можно увеличить температуру. Но это не решает проблемы полностью, т.к. при росте температуры уменьшается также и адсорбционная способность аминов по отношению к SO_2 . Поиск рецепторов на SO_2 остается актуальной задачей. Работы ведутся в направлении использования все той же аминной группы. Например, в работе [254]

был предложен сенсор на основе органического полимера с различными аминогруппами. Нашей задачей было расширить круг функциональных групп для нахождения чувствительного и как можно более селективного рецепторного центра.

5.2.2. Теоретический подбор чувствительного и селективного рецептора на SO₂.

В качестве рецепторных центров мы рассматривали органические соединения с различными функциональными группами: вторичные и третичные амины, амиды, сложные эфиры, карбоновые кислоты, углеводородные фрагменты с двойными или тройными связями, нитроксильные радикалы. Соединения синтезировали и наносили на кремниевые подложки при помощи метода Ленгмюра-Блоджетт. Наиболее чувствительные к SO₂ соединения показаны в Табл. 5.2.

Таблица 5.2. Расчетные параметры АК SO₂ с органическими молекулами: выигрыш энергии при образовании адсорбционной связи - ΔE, изменение дипольного момента - ΔD, расстояние *d* между атомом серы в SO₂ и ближайшим атомом функциональной группы

Органическое соединение	ΔE(кДж/мол)	ΔD (Дебай)	<i>d</i> (нм)
1) (C ₂ H ₅) ₂ -N-CH ₂ C≡C(CH ₂) ₂₁ -COOCH ₃	21.33	1.574	0.350
2) CH ₂ =CH-CONH-C ₁₈ H ₃₇	38.17	1.598	0.282
3) CH ₃ (CH ₂) ₁₁ C≡CCH ₂ CONHR ₁	43.11	1.124	0.294
4) CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CONHCH ₂ (C≡C) ₂ (CH ₂) ₈ OH	36.79	3.654	0.297
5) CH ₃ (CH ₂) ₁₆ (C≡C) ₂ (CH ₂) ₈ CONHR ₂	42.44	1.558	0.296
6) CH ₃ (CH ₂) ₁₆ (C≡C) ₂ (CH ₂) ₈ CONHR ₁	42.57	1.513	0.295
7) C ₁₇ H ₃₅ (C≡C) ₂ (CH ₂) ₈ CONH-Ph(Me) ₄ O•	43.12	1.124	0.294
8) DARTIOO	59.50	0.902	0.229

Примечание. R₁= пиридил-1, R₂ = пиридил-3.

Для того чтобы делать выводы о селективности адсорбции, мы рассматривали в качестве адсорбатов и другие газы, кроме SO₂: это NO₂, NO, CO₂, CO, H₂S, H₂O, NH₃, Cl₂. Кратко результаты моделирования можно описать следующим образом.

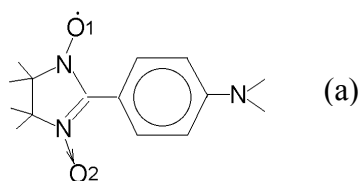
Сероводород (H₂S): моделирование показывает, что наиболее подходящее соединение - **6**, в этом случае образуется самый компактный АК; расстояние S----N равно 0.3005 нм;

адсорбция обратима, так как энергия образования АК составляет всего 25.14 кДж/моль. Расчет показал, что соединение **6** охотно адсорбирует только сероводород. Для экспериментальной проверки это соединение наносили на кремниевые пластины; адсорбцию H_2S изучили при помощи эллипсометрии. Подтвердилось, что соединение **6** селективно адсорбирует H_2S , в то время как **5** не обладает такой способностью.

Диоксид азота (NO_2): в соответствии с результатами моделирования, NO_2 адсорбируют соединения **2, 4, 5, 7**, но они также адсорбируют и SO_2 .

Кроме того, как правило, присутствие группы $\text{C}=\text{O}$ приводит к образованию стабильного АК с H_2O , что сильно уменьшает селективность нанесенных слоев. Например, соединение **7** образует стабильный АК с SO_2 ; энергия его образования около 46.1 кДж/моль; АК образуется с аминной группой. Присутствие группы $\text{C}=\text{O}$ несущественно влияет на образование АК с SO_2 ; в то же время $\text{C}=\text{O}$ группа образует АК с молекулой воды; энергия его образования – около 50.3 кДж/моль. Адсорбция воды приводит к значительным изменениям дипольного момента, что мешает детектированию полезного сигнала адсорбции SO_2 .

На основании результатов моделирования было выбрано соединение **8**, 2-(4'-диметиламинофенил)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксил (DAPTIOO), которое должно обладать уникальными адсорбционными свойствами по отношению к SO_2 . По результатам моделирования, это соединение обладает высокой селективностью к SO_2 . Структурная формула соединения приведена здесь, атомы кислорода для удобства обсуждения пронумерованы.



5.2.3. Моделирование адсорбционного комплекса диоксида серы с DAPTIOO.

Моделирование АК SO₂ с DAPTIOO выполняли путем минимизации энергии с помощью метода молекулярной механики MM2 и полуэмпирических методов MNDO/PM3 [102,103]. Критериями стабильности АК служили энергия образования АК и расстояние между атомом серы в SO₂ и атомом функциональной группы DAPTIOO. Дипольный момент также использовался как параметр для характеристики свойств образующегося АК.

Структура АК, определенная при помощи моделирования, показана на рис. 5.1. Моделированием АК при помощи метода MM2 показано, что адсорбция SO₂ в этом случае селективна. Оказалось, что самое короткое расстояние – между атомом O(1) молекулы DAPTIOO и атомом серы в SO₂ (см. формулу (а)). Чтобы охарактеризовать селективность по отношению к SO₂, мы рассчитали структуры АК для таких газов, как NO, NO₂, CO, CO₂, H₂O и т.п. Было обнаружено, что наиболее стабильный АК образуется между DAPTIOO и SO₂. В АК молекула SO₂ располагается таким образом, что расстояние O(1) ---- S равно 0.2299 нм, тогда как расстояние N(2) ---- O(4) составляет 0.2729 нм (см. Рис. 1). Молекула DAPTIOO имеет маленький дипольный момент, но при адсорбции SO₂ дипольный момент заметно меняется: $\Delta D \cong 0.9 D$. Энергия образования АК составляет ~ 62.8 кДж/моль. Для сравнения соответствующие величины для других газов приведены в Табл. 5.3.

Таблица 5.3. Вычисленные энергии активации адсорбции ΔE , изменения дипольного момента, расстояния в АК при адсорбции газов по атому O(1) молекулы DAPTIOO.

Газ-адсорбат	SO ₂	NH ₃	CO ₂	CO	H ₂ S	Cl ₂	NO	NO ₂
ΔE (кДж)	63.56	43.62	31.22	32.43	12.74	11.98	*	11.56
ΔD (Дебай)	0.910	0.510	0.790	0.475	0.18	0	*	0.07
d (нм)	0.229	0.297	0.248	0.279	> 0.5	0.377	*	> 0.5

Примечание. * означает отсутствие взаимодействия.

5.2.4. Экспериментальное исследование структуры адсорбционного комплекса газов с DAPTIOO.

Исследование структуры адсорбционного комплекса проводилось с помощью ИК спектрометра. Для записи ИК-спектров в атмосфере SO₂ была использована специально сконструированная кювета с оптическими окнами из KBr [249, 250]. Длина кюветы делалась

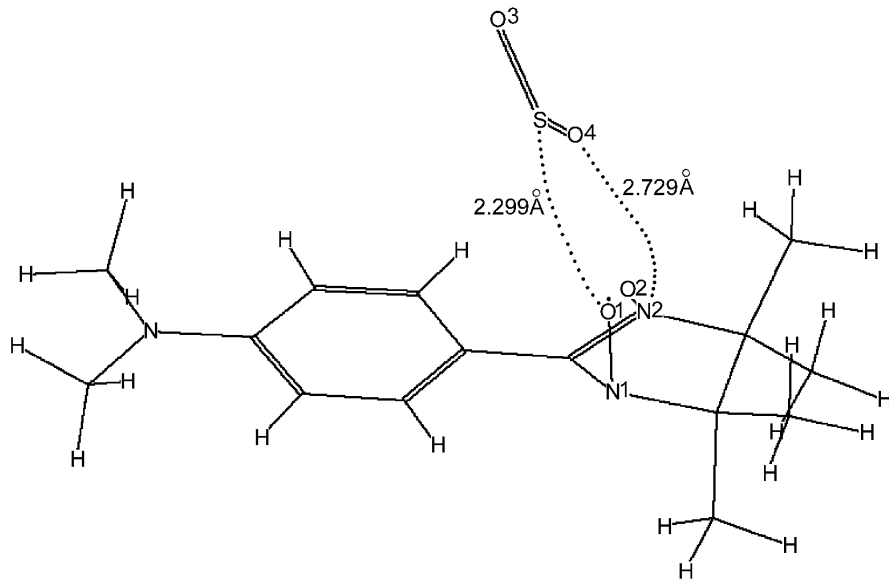


Рис. 5.1. Структура адсорбционного комплекса [180].

минимально возможной, около 5 мм, для того чтобы уменьшить поглощение газообразным SO₂ в кювете, которое, тем не менее, учитывалось при идентификации линий в спектре. Для ИК измерений пленки наносили на кремниевые подложки. Спектры пропускания записывали в таком порядке: чистая кювета, кювета с газом, кювета с образцом и кювета с образцом и газом. Спектры пропускания пленок были записаны на спектрометре Bruker IFS-113V с Фурье-преобразованием в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Кроме того, для изучения адсорбции применяли кварцевые микровесы (QCM). В качестве QCM использовали АТ-срез кварцевой пластины, частота 10 МГц. Чувствительность кварцевых микровесов была не хуже 0.3×10⁻⁸ г/Гц.

Нанесение пленок проводилось двумя способами. Один из них - напыление в вакуумной установке при давлении ~10⁻³ Па. Температура испарителя выбиралась несколько выше температуры плавления вещества и составляла 160-200 °С. Получали слои толщиной до 1000 нм. Скорость испарения, зависящая от температуры, подбиралась такой, чтобы получались кластеризованные слои. Слои имели низкий показатель преломления $n=1.35-1.36$, на внешний вид были мутноватые, что говорит об их высокой пористости и шероховатости, т.е. о развитой поверхности. Слои такого же химического состава, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт, были более плотными, с показателем преломления 1.44-1.45. Спектры пропускания диоксида серы (при давлении 1330 Па), а также исследуемой пленки (в вакууме и в атмосфере SO₂ при давлении 1330 Па) показаны на рис. 5.2. спектр пропускания SO₂ (1) содержит три основных линии, соответствующих нормальным колебаниям молекулы SO₂. Полосы поглощения 1360 и 1150 см⁻¹ принадлежат антисимметричным (ν_1) и симметричным (ν_2) валентным колебаниям, тогда как полоса при 517 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями (ν_3).

Идентификацию полос в спектре пленки затрудняет то, что полосы поглощения функциональных групп DARTIOO, как участвующих, так и не участвующих в адсорбции, наблюдаются в той же области. Например, по литературным данным [262], поглощение в области 1300-1350 см⁻¹ относится к Ph-N(CH₃)₂; в этой же области поглощает и группа R-NO. Менее интенсивная полоса при 1220-1280 см⁻¹ также отнесена к группе Ph-N(CH₃)₂. На рис. 5.3 показаны фрагменты спектров пропускания в области 1450 -1300 см⁻¹(а) и 1280- 1150 см⁻¹(б).

Итак, если образуется АК, то прежде всего должны наблюдаться изменения в спектре в области 1340 –1390 см⁻¹. Причиной является перераспределение электронной плотности при образовании АК, что приводит к изменениям частот колебаний.

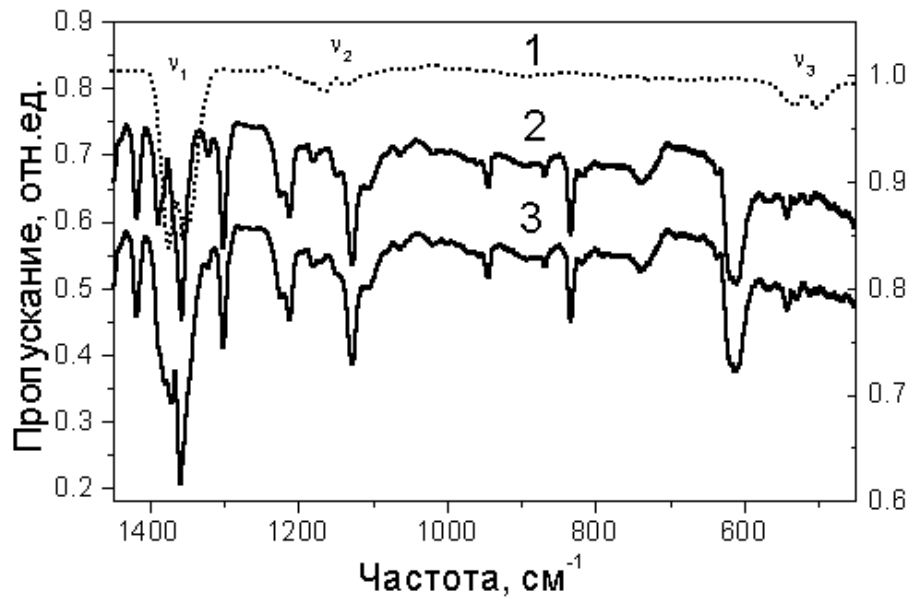


Рис.5.2. ИК спектры пропускания: 1 – SO₂ при давлении 1330 Па, 2 – исследуемая пленка в вакууме, 3 – пленка в атмосфере SO₂ при давлении 1330 Па [279].

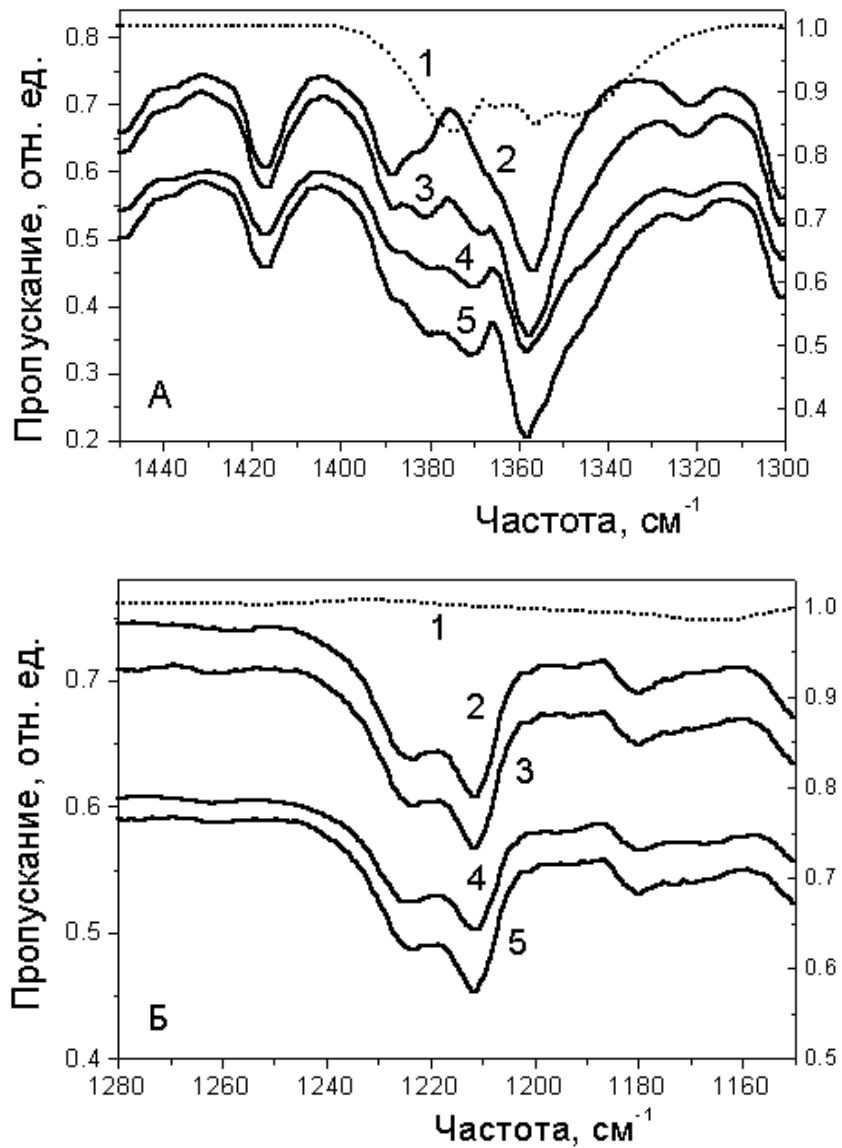


Рис. 5.3. ИК спектры пропускания [279]: 1- SO₂ при давлении 1330 Па, 2 – пленка в вакууме и в атмосфере SO₂ при давлении: 3 - 133 Па, 4 - 665 Па, 5 - 1330 Па; А – в области 1450-1300 см⁻¹, В - 1280-1150 см⁻¹.

Кроме того, должны наблюдаться изменения положения линии поглощения SO_2 . Ранее мы показали (глава 3), что образование АК в системе SO_2 –замещенный амин приводит к появлению трех новых полос поглощения при 1245, 948 и 643 см^{-1} . Из экспериментальных и теоретических работ известно, что образование донорно-акцепторных комплексов при адсорбции газов на твердых сорбентах сопровождается сдвигом частот нормальных колебаний адсорбированных молекул. При сохранении общей структуры адсорбированная молекула претерпевает перестройку, что вызывает изменения силовых постоянных фундаментальных колебаний, углов и длин связей [187]. Моделирование, выполненное нами, подтверждает этот результат (сдвиг частот нормальных колебаний SO_2 при адсорбции на замещенных аминах).

Образование АК вызывает изменения геометрии молекул адсорбата и адсорбента. Угол $\text{O}(3)\text{—S—O}(4)$ меняется на 2 градуса, длины связей $\text{O}(3)\text{—S—O}(4)$ – на 0.1446 и 0.1452 нм, соответственно. Тем не менее, в этом АК не происходит заметных изменений дипольного момента, в отличие от АК SO_2 с замещенными аминами, в котором изменение дипольного момента $\Delta D \cong 4 D$. Таким образом, в отличие от аминов, для ДАРТЮО силовые постоянные связей не меняются; не происходит существенного изменения частоты нормальных колебаний SO_2 . Поскольку в эксперименте мы наблюдаем изменения только в области около 1350 см^{-1} (Рис. 5.3, а), эксперимент подтверждает результаты, полученные моделированием: АК образуется между SO_2 и атомом кислорода нитроксильной группы N—O^\bullet , а не с аминной группой ДАРТЮО; в противном случае мы наблюдали бы еще изменения в области 1220 - 1280 см^{-1} (см. рис. 5.3, б).

5.2.5. Экспериментальное исследование адсорбционной способности пленок ДАРТЮО по отношению к SO_2 .

При экспериментальном исследовании адсорбции SO_2 на ДАРТЮО количество адсорбированного газа измеряли при помощи быстродействующего автоматического эллипсометра ЛЭФ-701. Рабочая длина волны эллипсометра $\lambda=632.8$ нм, угол падения луча на образец $\phi_0=70^\circ$. Для измерения количества адсорбированного газа также использовали кварцевые микровесы. Измерения проводили в эллипсометрической установке со специальной камерой для напуска газов. В качестве газа-носителя использовался осушенный азот. Измерения проводили при комнатной температуре. Для определения начальной толщины пленки (d) и показателя преломления (n) слоев выполняли многоугольные

измерения (5 углов) при помощи ручного эллипсометра ЛЭФ-3А с рабочей длиной волны $\lambda=632.8$ нм.

Напомним, что пленки наносились двумя способами – напылением в вакууме и методом Ленгмюра-Блоджетт. Во втором случае, для удобства эллипсометрических измерений и вычислений, пленки толщиной 10 монослоев наносили на кремниевую подложку с подслоем термического SiO₂ толщиной 100 нм; пленки толщиной 20-30 монослоев наносили на чистые кремниевые подложки.

Изменения количества газа, адсорбированного на пленке при напуске SO₂, показаны на рис. 5.4А. Количество газа вычислено из эллипсометрических данных. На рисунке показаны данные для пленок ЛБ разной толщины (10, 20 и 30 монослоев). Видно, что для слоев большей толщины (20 и 30 монослоев) вслед за быстрой стадией адсорбции наблюдается медленная, что выражается в уменьшении наклона кривой адсорбции и десорбции.

Кривые адсорбции-десорбции для пленок, полученных напылением в вакууме, приведены на рис. 5.4Б. Видно, что они отличаются от кривых рис. 5.4 отсутствием медленной стадии, хотя пленки, напыленные в вакууме, имеют большую толщину – до 500 нм. Кривая, полученная с помощью кварцевых микровесов при напуске SO₂, показана на рис. 5.5. Для измерений при помощи кварцевых микровесов пленку наносили на кварцевую пластину напылением в вакууме. Количество адсорбированного газа измеряли как изменение массы, выражающееся в изменении частоты резонатора. Во всех случаях наблюдалась обратимая адсорбция. Различия в поведении адсорбционных кривых в основном связаны с пористой структурой пленок. Режим вакуумного напыления выбирали таким образом, чтобы получались высокопористые пленки с развитой поверхностью, тогда как пленки ЛБ были более плотными. Плотность пленки можно оценить по показателю преломления с помощью уравнения Клаузиуса-Моссотти:

$$\frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2} = (1 - \rho) \cdot \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2},$$

где ρ - пористость материала пленки, n_c – показатель преломления пористого материала, n_b – показатель преломления непористого материала. По нашим оценкам, пористость пленок ЛБ составляла 6-8% , а пленок, полученных напылением в вакууме, - 25%. В соответствии с теорией протекания [214], пленка становится проницаемой, когда ее пористость превышает 20-25%, в зависимости от геометрии пор. Это может объяснить

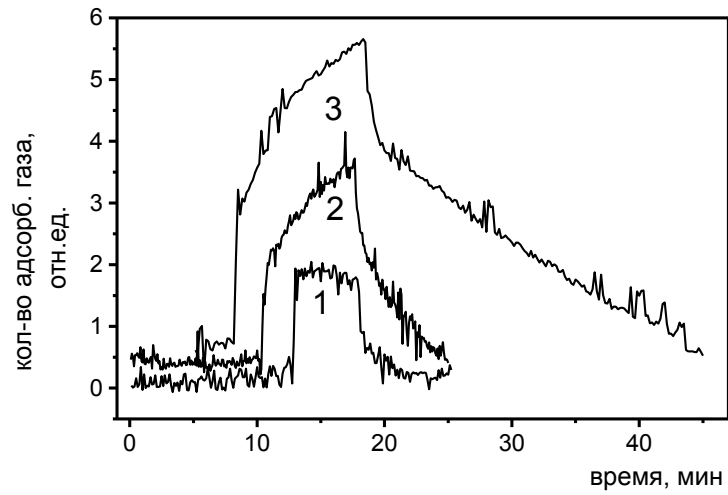


Рис. 5.4А. Кривые адсорбции SO_2 на пленках DAPIOO, полученных методом ЛБ, толщиной 10 (1), 20 (2), 30 (3) монослоев; парциальное давление SO_2 40 Па.

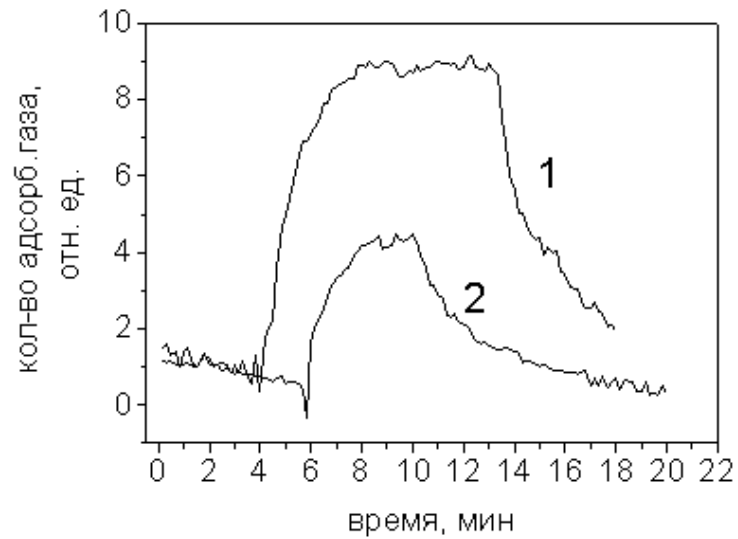


Рис. 5.4Б. Кривые адсорбции SO_2 на пленках, полученных распылением в вакууме. (парциальное давление SO_2 : 1 - 84 Па, 2- 36 Па.) [280].

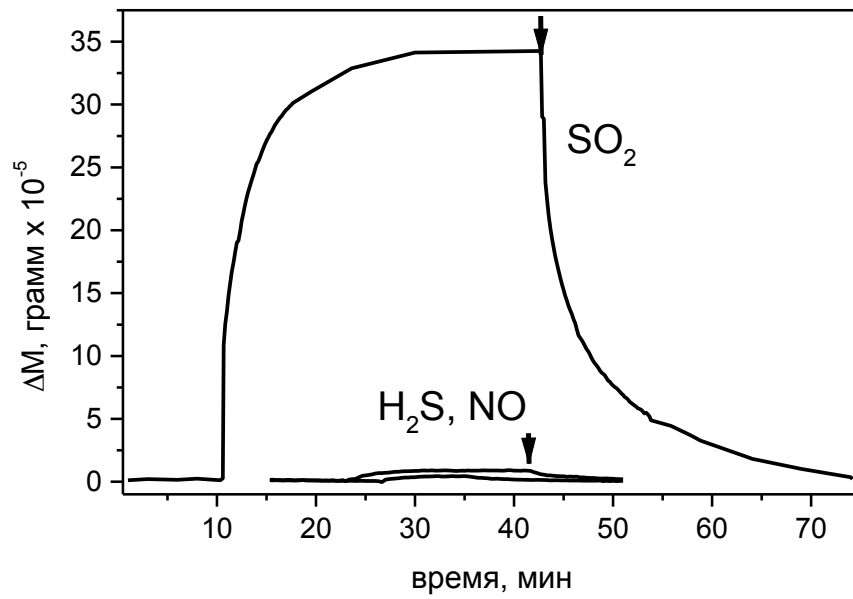


Рис. 5.5. Кривые адсорбции SO_2 и H_2S , полученные с помощью кварцевых микровесов, на пленках DARTIOO, нанесенных распылением в вакууме.

Парциальные давления: SO_2 -27 Па, H_2S – 80 Па, NO - 80 Па [180].

вторую медленную стадию адсорбции-десорбции на пленках ЛБ, на которых адсорбция в глубину лимитируется диффузией через более плотный слой. Адсорбционная способность пленок, полученных напылением в вакууме, примерно в 2.5 раза больше, потому что лучше развитая поверхность позволяет работать всему объему пленки. Эксперимент показал, что адсорбция O_2 , N_2 , NO , H_2S , H_2O на слоях DAPTIOO не превышает нескольких процентов от величин для SO_2 . Для примера на рис. 5.6 показаны кривые адсорбции NO и H_2S . Видно, что DAPTIOO селективно адсорбирует SO_2 .

Таким образом, экспериментальные результаты доказали, что предварительное квантовохимическое моделирование дает возможность теоретически исследовать большое число структур с целью выбора наиболее перспективных для экспериментального изучения. Предварительное моделирование значительно упрощает процедуру поиска функциональных групп, необходимых для адсорбции.

При помощи моделирования был выбран селективный рецептор на SO_2 , значительно меньше адсорбирующий другие вещества (H_2S , H_2O , NO). Было экспериментально показано, что образование адсорбционного комплекса этого соединения с SO_2 – обратимая реакция при комнатной температуре, причем происходит специфическая адсорбция SO_2 .

5.3. Моделирование взаимодействий с короткоживущими свободными радикалами. Экспериментальная проверка методом ЭПР.

Интересную возможность экспериментально проверить результаты предлагаемого подхода с полуэмпирическим моделированием реакционной способности предоставляет реакция улавливания короткоживущих свободных радикалов (КР) – спиновое улавливание. При присоединении радикала к молекуле нитрона - спиновой ловушки (СЛ) образуется спиновый аддукт (СА), представляющий собой стабильный нитроксильный радикал. Его образование легко регистрируется по появлению спектра ЭПР со сверхтонкой структурой от атома азота нитронной группы (и от атомов H, если таковые есть в бета-положении к радикальному центру) [256]. Кроме того, что нитроксильные радикалы являются удобными системами для проверки применимости различных приближений в квантовохимических расчетах молекулярных систем и теоретических оценках возможной реакционной способности, свободные радикалы играют важную роль в протекании химических и биологических реакций, этим можно объяснить большой интерес к исследованию таких соединений. Соединения класса нитронов давно используются в качестве спиновых ловушек.

При улавливании КР образуются долгоживущие нитроксильные радикалы. Эти радикалы нашли широкое применение в качестве спиновых меток и парамагнитных зондов для исследования молекулярной динамики и структуры жидкостей, полимеров и биологических систем. Реакционная способность нитронов в улавливании короткоживущих свободных радикалов сильно зависит от природы КР, а также от присутствующих в молекуле нитрона функциональных групп. Имеющиеся литературные данные [257] позволяют предполагать, что введением различных заместителей можно добиваться селективности спиновых ловушек по отношению к видам радикалов, что расширит возможности метода для идентификации промежуточных частиц в сложных процессах.

В настоящей работе показано, что достаточно простые расчеты структуры спиновых аддуктов нитронов, выполненные полуэмпирическими методами, удовлетворительно объясняют некоторые наблюдаемые в эксперименте закономерности и позволяют планировать структуры соединений для специфических задач при исследовании механизмов реакций в сложных системах, включая органические.

С помощью моделирования исследовалась реакционная способность нитронов по отношению к гидроксильному радикалу. Результаты расчета сопоставлялись с имеющимися экспериментальными наблюдениями [258-260].

Моделирование присоединения короткоживущих радикалов к нитронам.

Рассматривается модельная ситуация – физическая адсорбция короткоживущего свободного радикала на молекуле нитрона. При адсорбции происходит некоторое изменение в движении электронов как адсорбата, так и адсорбента. Рассматривая гипотетическое состояние, условно называемое адсорбционным комплексом, мы рассчитываем малые изменения уровней энергии молекулы нитрона при приближении радикала. Наконец, проводится сравнение энергии невозмущенной молекулы нитрона, адсорбционного комплекса и продукта присоединения радикала – спинового аддукта. Относительное расположение этих трех уровней позволяет сделать вывод о возможности протекания спинового улавливания. Проводили полный расчет взаимодействия гидроксильного радикала ОН с нитронами при помощи полуэмпирических методов (MNDO, AM1, PM3) и молекулярной механики (MM2). Искали минимум общей энергии как функции атомных координат. Такая процедура позволяет получить данные о молекулярной геометрии, дипольном моменте, теплоте образования [255].

Структуру каждого нитрона и соответствующего адсорбционного комплекса оптимизировали при помощи MNDO, AM1, PM3. Структуры, оптимизированные методами

MNDO и AM1, далее оптимизировали при помощи MM2 для вычисления структуры адсорбционного комплекса. Моделирование проводили в несколько шагов:

- 1) Поиск центра, по которому идет адсорбция радикала.
- 2) Определение структуры переходного состояния (типа АК).
- 3) Определение структуры продуктов реакции (спиновых аддуктов).

Было рассмотрено пять соединений класса нитронов, которые показаны на рис. 5.6. Для удобства изложения некоторые атомы пронумерованы.

Результаты расчетов.

I. 1,2,2,5,5-пентаметил-3-имидазолин-3-оксид (ПМИО) [258, 260]. Особенность структуры этого нитрона - наличие аминного атома азота, способного к протонированию. Известно, что константы СТС протонированного и непротонированного аддукта одного и того же радикала различаются. На рис. 5.7 показана схема реакций с ОН радикалом протонированной и непротонированной ловушки.

Так, константы СТС непротонированного аддукта ОН-радикала $a_N = 1.46$ мТ, $a_H = 1.72$ мТ; протонированного - соответственно 1.38 и 0.45 мТ. Как видно, сильнее всего – почти в 4 раза – при протонировании изменилась (уменьшилась) константа СТС на атоме водорода. Расчет структуры спинового аддукта гидроксильного радикала ОН с ПМИО показывает, что при протонировании существенно меняются геометрические параметры молекулы. В таблице 5.4 показаны характерные расстояния в молекулах протонированных и непротонированных форм ST и SA. Так, при протонировании нитрона примерно на 0.4 нм увеличилось расстояние C4–N3, которое напрямую связано с величиной электронной плотности неспаренного электрона в точке ядра атома Н в β -положении к радикальному центру. Еще одна причина - это нарушение плоскостности фрагмента молекулы при протонировании, что приводит к увеличению доли s-связывания в кольце и соответственно к уменьшению плотности s-электронного облака в точке ядра указанного атома Н.

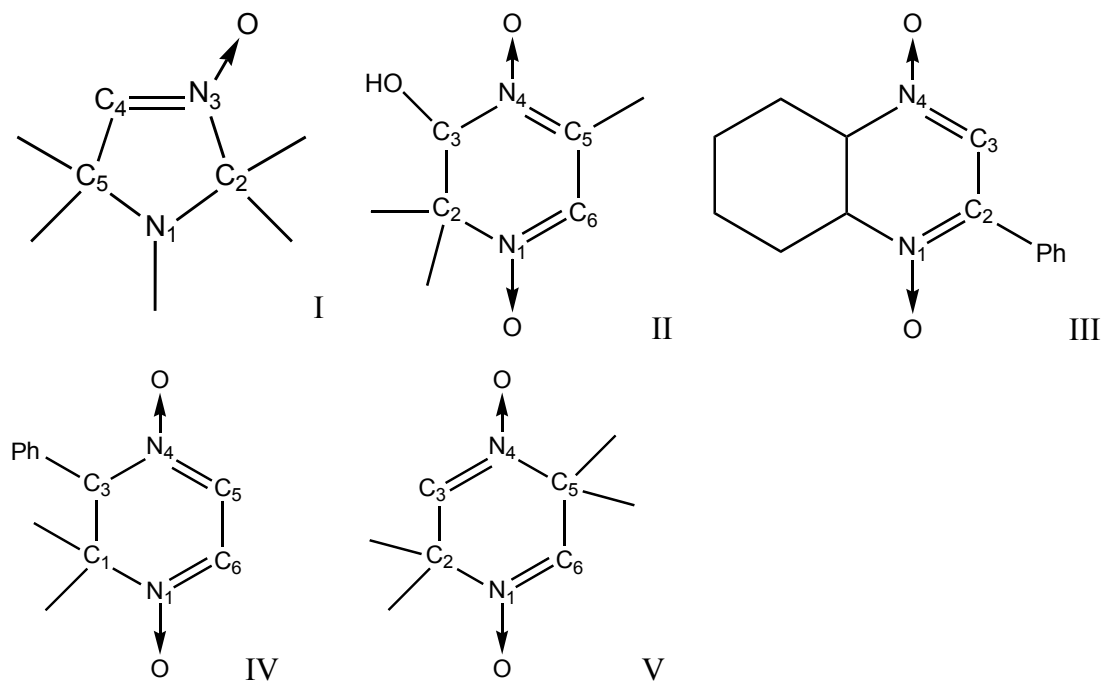


Рис. 5.6. Нитроны – спиновые ловушки

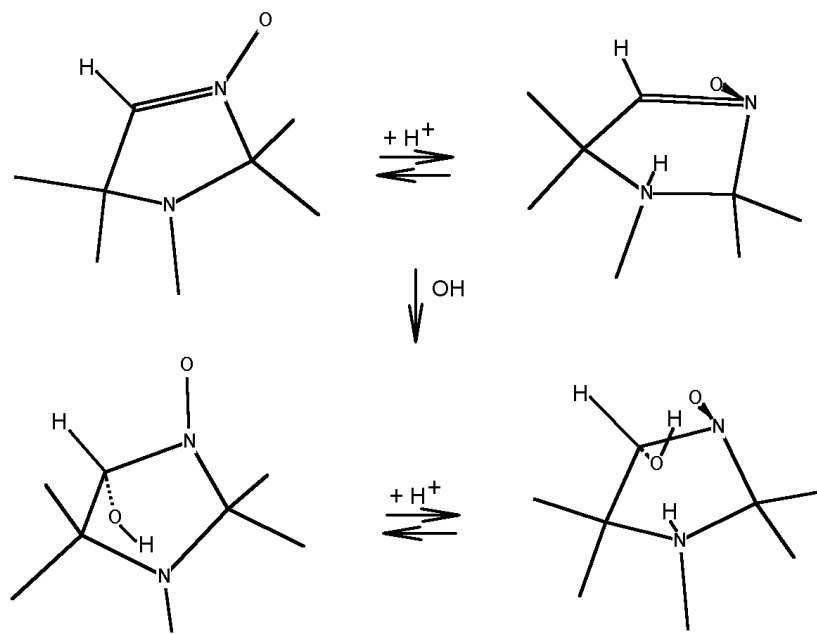


Рис. 5.7. Протонирование аминного атома азота и спиновое улавливание для нитрона I.

Таблица 5.4. Характерные расстояния (Å) между некоторыми атомами в непротонированных и протонированных формах спиновой ловушки I и ее спинового аддукта

Связь (р-ние)	СЛ	(СЛ—Н) ⁺	СА	(СА—Н) ⁺
C4-N3	0.1417 (1.36)	1.823 (1.07)	1.419 (1.36)	1.451
C4-C5	1.503	1.496	1.533	1.537
N1-C5	1.47	1.523	1.457	1.533
N1-C2	1.476	1.531	1.464	1.506
C2-N3	1.52	1.597	1.465	1.438
N3→O	1.324 (1.93)	1.358 (1.98)	1.325	1.316
O---H	2.807	2.890	2.448	2.415

Примечание. В скобках указана степень π -связывания.

II. 3-Гидрокси-2,2,5-триметил-2,3-дигидропиразин-1,4-диоксид (ГДПДО) [259, 260] представляет собой динитрон с сопряженными двойными связями. Нитронные группы различаются по количеству атомов водорода в β -положении (по отношению к радикальному центру, образуемому при присоединении OH). Такое различие позволяет по виду ЭПР спектра спинового аддукта судить о направлении присоединения КР.

В молекуле ГДПДО [II] присоединение OH возможно по двум положениям: 5 или 6. Расчет структур этих двух видов спиновых аддуктов было показано, что при присоединении радикала по положению 5 (у атома углерода, к которому присоединена метильная группа CH₃) возможно две конфигурации СА, которые различаются между собой на 71.23 кДж/моль; если принять за 0 энергию наиболее выгодной конфигурации аддукта с радикалом, присоединившимся в положение 5, то присоединению по положению 6 соответствует энергия 54.5 кДж/моль. Следовательно, присоединение радикала может происходить лишь по позиции 5. Итак, рассмотрение этой реакции через образование АК показывает, что для присоединения радикала наиболее выгодно положение 5.

Экспериментально показано, что, во-первых, несмотря на наличие двух нитронных групп в молекуле, при присоединении короткоживущих радикалов к динитрону всегда образуется спиновый аддукт только с одним радикальным центром (бирадикалов не было зарегистрировано); во-вторых, спиновый аддукт ГДПДО с OH дает ЭПР спектр, представляющий собой триплет дублетов, а это означает, что OH присоединяется только по положению 5.

III. Гексагидрохиноксалин-1,4-диоксид с фенильным заместителем в положении 2 - тоже сопряженный динитрон, отличающийся от соединения II наличием фенильного заместителя (в положении 2) и циклоалкильного фрагмента. Такие различия в структуре приводят к резкому различию в реакционной способности: соединение III не образует аддукта с

радикалом ОН. При этом из эксперимента было известно [260], что гидроксиэтильный радикал C_2H_4OH присоединяется к этому соединению.

Моделирование реакции присоединения КР через образование АК для разных радикалов - $\cdot OH$, $\cdot CH_2OH$, $\cdot C_2H_4OH$ - показало, что гексагидрохиноксалин-1,4-диоксид образует АК со всеми этими радикалами. Образование АК идет по позиции 3. На рис. 5.8А показаны энергетические диаграммы реакций для различных радикалов. Хотя образование АК с радикалом ОН выгодно по энергии (рис. 5.8, А), для образования конечного продукта (присоединение ОН в положение 3) необходима энергия ~ 126 кДж/моль, а это означает, что аддукт с радикалом ОН по положению 3 не образуется.

В случае гидроксиметильного радикала (см. рис. 5.8, А) при образовании АК выделяется 50.3 кДж/моль, и дальше при присоединении радикала выделяется ~ 8.4 кДж/моль.

Аналогичная ситуация наблюдается для гидроксиэтильного радикала (см. рис. 5.8,А), но при образовании аддукта выигрыш энергии составляет 37.7 кДж/моль. Таким образом, можно сказать, что присоединение в положение 3 наиболее выгодно для гидроксиэтильного радикала. Присоединение гидроксиметильного радикала также возможно по этому положению, но концентрация образующегося аддукта будет намного меньше. На рис. 5.8Б приведены записанные нами в проверочных экспериментах спектры ЭПР спиновых аддуктов гидроксильного, гидроксиметильного и гидроксиэтильного радикалов с нитроном III. Видно, что в случае ОН сигнал отсутствует, а в случае C_2H_4OH сигнал самый интенсивный. Таким образом, экспериментальное наблюдение полностью подтверждает результат расчета.

Именно рассмотрение адсорбционного комплекса позволило нам выяснить, почему не происходит улавливание ОН радикала. Только замена атома водорода в молекуле радикала на метильные и этильные группы позволила снизить энергию образования конечных продуктов из адсорбционного комплекса и тем самым дать возможность образования спинового аддукта.

IV. 2,2-диметил-3-фенил-2,3-дигидропиразин-1,4-диоксид. Выполненное моделирование адсорбционного комплекса показало, что 2,3-дигидропиразин-1,4-диоксид присоединяет ОН радикал, причем как при образовании АК, так и при присоединении радикала ОН самое предпочтительное положение – С5. Значение энергии образования аддукта для присоединения по положению С6 на 58.7 кДж/моль менее выгодно. Таким образом, моделирование предсказывает, что присоединение ОН радикала идет по положению 5.

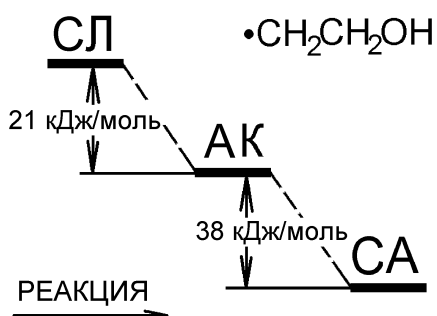
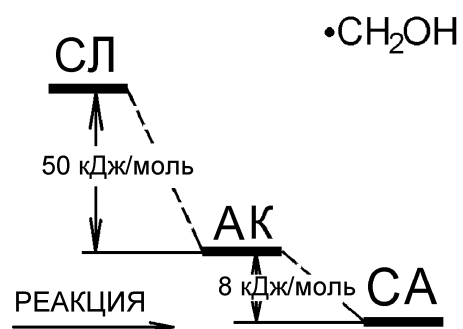
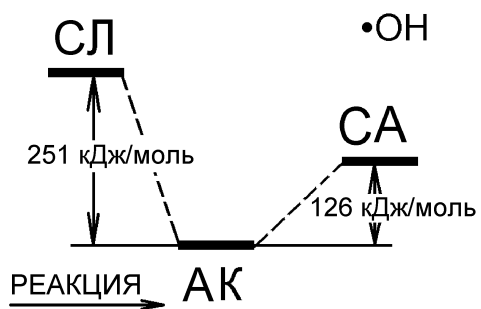


Рис. 5.8. А. Энергетическая диаграмма образования адсорбционных комплексов и спиновых аддуктов свободных радикалов OH , CH_2OH , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ с динитроном III.

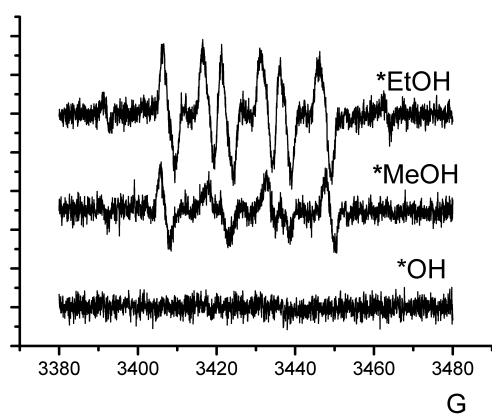


Рис. 5.8. Б. Примеры экспериментальных ЭПР спектров спиновых аддуктов динитрона III с различными радикалами.

Экспериментальный спектр ЭПР аддукта соединения **IV** с гидроксильным радикалом, записанный нами для проверки результата расчета, содержит 12 линий ($a_N = 1.24$ мТ, $a_{H(1)} = 0.65$ мТ, $a_{H(2)} = 0.21$ мТ), что означает сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с одним атомом N и двумя неэквивалентными атомами H. Это соответствует присоединению по положению 5, при этом наблюдается взаимодействие с N₄, атомом H, связанным с C5, и атомом H при C3 (в случае присоединения радикала по положению 6 спектр ЭПР содержал бы только триплет дублетов – 6 линий, поскольку в этом случае был бы только один атом водорода в β-положении, а именно тот, который связан с атомом C6). Таким образом, можно заключить, что результат моделирования полностью подтверждается экспериментом.

V. 2,2,5,5-Тетраметил-2,5-дигидропиразин-1,4-диоксид (5) (ДПДО) – шестичленный гетероцикл с изолированными двойными связями. Две нитронные группы полностью эквивалентны, поскольку молекула симметрична. Из эксперимента [260] известно, что это соединение работает как спиновая ловушка, давая спиновый аддукт всегда только с одним КР. Не удастся получить бирадикал.

Проведенное моделирование подтверждает, что АК образуется только с одним радикалом ОН. При присоединенном ОН радикале не наблюдается образования адсорбционного комплекса со вторым ОН радикалом, потому что присоединение второго ОН невыгодно по энергии.

Таким образом, многочисленные экспериментальные проверки разными методами результатов моделирования реакционной способности по предлагаемой методике через образование адсорбционного комплекса показали, что метод позволяет для разнообразных процессов (адсорбция, реакция) надежно предсказать, по какому атому происходит присоединение адсорбируемой молекулы, а также в каком направлении протекает химическое превращение.

5.4. Моделирование реконструкции поверхности диоксида кремния, стимулированной адсорбционным взаимодействием.

Поверхность твердого тела является границей двух фаз. Как ко всякой границе, к ней можно подходить с двух сторон: со стороны твердого тела и со стороны газовой фазы. Свойства поверхности определяются и тем, что под ней, и тем, что над ней, она находится в равновесии с обеими фазами. Соприкосновение газовой фазы с поверхностью приводит к

адсорбции молекул из газовой фазы на поверхности. Это вызывает изменение свойств самой поверхности. В случае физической адсорбции адсорбируемая молекула и решетка адсорбента могут рассматриваться как две независимые системы, при этом действие адсорбента на адсорбат может трактоваться как возмущение, и задачу можно решать методами теории возмущений. При хемосорбции адсорбированная молекула и решетка адсорбента образуют единую квантовомеханическую систему и должны рассматриваться как единое целое. Пример таких расчетов, основанных на теории Волькенштейна [9, 261] приведен в работе [15]. Как было показано в главе 2, взаимодействия в адсорбционном слое и превращения в реакционной зоне на поверхности растущего слоя являются важными стадиями многостадийной и многомаршрутной реакции образования тонких пленок при химическом осаждении из газовой фазы [119].

Рассмотрим процессы перестройки поверхности пленки диоксида кремния, стимулированные адсорбированной на ней молекулой. Наблюдаемые нами экспериментальные результаты [264] по адсорбции на тонких пленках позволяют высказать гипотезу о перестройке приповерхностного слоя тонкой пленки при адсорбции на ней газов, в молекуле которых присутствует неподеленная пара электронов: H_2O , O_2 , NH_3 , HF . В эксперименте было обнаружено, что при адсорбции этих газов на пленке SiO_2 толщина пленки уменьшается. Применим к этой системе вышеизложенную идею моделирования, основанную на расчете адсорбционного комплекса методом молекулярной механики ММ2, с экспериментальной проверкой результатов, как мы описали в работе [180].

Моделирование структуры адсорбционного комплекса проводилось методом молекулярной механики (ММ2). В качестве исходной молекулы для расчетов брался фрагмент кристобалита, который по своей структуре близок к термическому окислу SiO_2 [144]. Оптимизацию структуры этого фрагмента проводили полуэмпирическими методами MNDO/PM3. Фрагмент показан на рисунке 5.9.

В таблице 5.5 показаны результаты расчетов изменения некоторых важных углов Si-O-Si как для исходной молекулы, так и при адсорбции молекулы газа. Расчеты приведены только для молекулы H_2O , поскольку для остальных газов поведение примерно такое же.

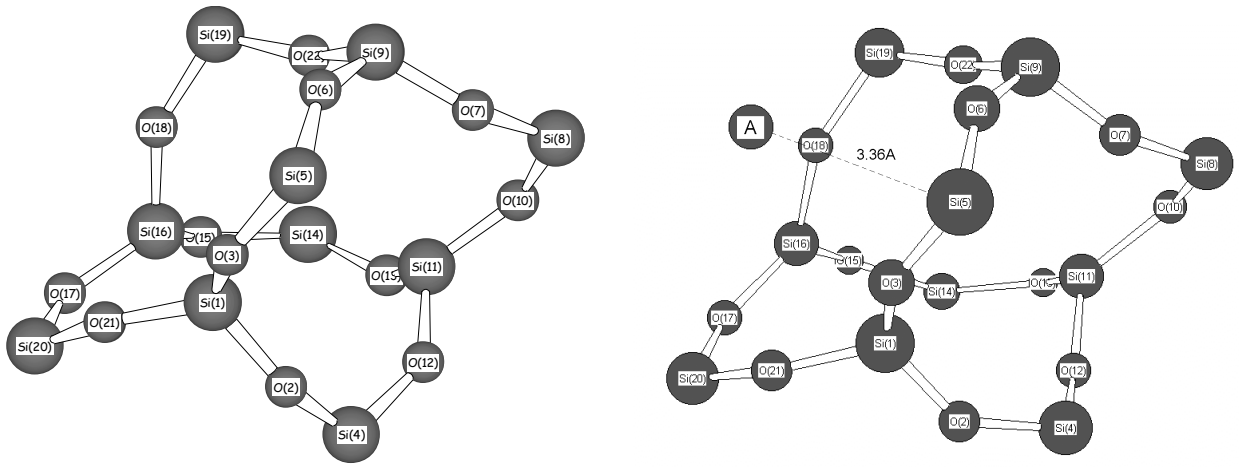


Рис. 5.9. а - структура кристобалита, используемая в расчетах.
б - структура адсорбционного комплекса, где А- адсорбируемая молекула.

Таблица 5.5. Изменение углов Si-O-Si при адсорбции газа

Значение угла с адсорбированной молекулой	Si1-O3-Si5	Si8-O7-Si9	Si4-O12-Si11	Si14-O15-Si16	Si16-O17-Si20	Si9-O22-Si19
	138.8	152.8	156.3	149.9	148.9	166.6
Значение угла чистого вещества	135.6	147.6	142.7	134.5	133.0	154.1
Изменение угла	3.2	5.2	13.6	15.4	15.9	12.5

По результатам расчетов видно, что угол Si-O-Si при образовании АК увеличивается на 3-16°.

Для сопоставления вкратце изложим экспериментальные результаты по изучению адсорбции газов на дегидроксилированной поверхности диоксида кремния. Эксперименты проводились в высоковакуумной камере с быстродействующим эллипсометром ЛЭФ-701, который имел длину волны $\lambda=632.8$ нм с углом падения $\varphi_0 = 70^\circ$. Давление остаточных газов в системе не превышало $P \approx 1 \times 10^{-4}$ Па. После проведения серии напусков камеру вновь откачивали до давления $\approx 10^{-4}$ Па и образец выдерживали при $T=500$ °С в течение 2 часов.

Газы напускали в камеру в ходе эксперимента в импульсном режиме при закрытых магниторазрядном и цеолитовом насосах. Величины давлений при напусках не превышали ≈ 1330 Па. После проведения измерений газ откачивали из реакционной камеры цеолитовым насосом до давления $\approx 10^{-1}$ Па, затем образец выдерживали в течение 5 мин при $T = 500$ °С (для экспериментов, в которых температура поверхности < 500 °С), и экспериментальный цикл повторяли.

Напуск газов в камеру приводил к изменению поляризационных углов Δ и Ψ , при этом углы менялись до некоторых максимальных значений, величины которых зависели от давления газа и температуры образца. После откачки реакционной системы поляризационные углы релаксировали к их начальным значениям, соответствующим исходной поверхности диоксида кремния. Подобное поведение системы свидетельствует об обратимости процессов адсорбции NH_3 , O_2 , HF и H_2O . При увеличении давления адсорбционные эффекты увеличивались, и при давлениях выше 266 Па изотермы выходили на насыщение, величина которого зависит от температуры. Изменение углов Δ и Ψ соответствует уменьшению толщины и увеличению показателя преломления. По проведенным нами оценкам с использованием модели простой однослойной отражающей

системы уменьшение толщины при этом составило $\sim 0.2\%$, а увеличение n для пленок с $d = 1000 \text{ \AA}$ составляет 0.02.

На рис. 5.10 показана зависимость предельных изменений поляризационных углов от температуры. Для HF адсорбционный эффект наблюдался практически во всем температурном интервале 20-600 °С, тогда как адсорбция NH_3 , O_2 и H_2O происходила лишь при температуре $> 100-150 \text{ °C}$. В интервале температур 150-250 °С наблюдалось увеличение адсорбционного эффекта с ростом температуры образца, а при дальнейшем увеличении температуры адсорбционный эффект уменьшался для всех адсорбатов. Температурные зависимости имеют обратимый характер. Они могут быть получены как в процессе последовательного повышения температуры, так и при охлаждении.

На рис. 5.2 приведены данные только для термического диоксида кремния, поскольку установлено, что различие в адсорбционных свойствах слоев SiO_2 , полученных термическим осаждением и осаждением из газовой фазы, исчезает после предварительного прогрева образцов при 500 °С в течение 2 часов. Для исключения влияния возможных артефактов были проведены дополнительные эксперименты [264]. Первое - необходимо было выяснить влияние температуры на оптические характеристики отражающей системы [265], второе – установить, возникают ли обратимые механические напряжения в пленках SiO_2 , третье – не является ли наблюдаемый эффект результатом влияния на процесс адсорбции примесей воды, содержащихся в среде остаточных газов или в адсорбате. С помощью основного уравнения эллипсометрии установлено, что величины коэффициентов пропорциональности между толщиной слоя и изменениями поляризационных углов мало меняются при изменении температуры в диапазоне 20–300 °С. Причина возникновения механических напряжений в пленках – различие в коэффициентах термического расширения пленки и подложки [266]. Следовательно, если бы этот эффект сказывался в наших экспериментах, то при замене Si на Ge ход зависимости $\delta\Delta_{\text{max}} - T$ и точка максимального изменения поляризационных углов должны были быть иными. Для проверки указанного предположения исследовали слои SiO_2 , нанесенные на поверхность пластины германия. Оказалось, что вид зависимости $\delta\Delta_{\text{max}} - T$ и положение максимума при этом сохранилось. В работах [267, 268] показано, что механические напряжения в системе Si/SiO₂ при изменении температуры от 100 до 500 °С меняются монотонно, нет экстремумов и отсутствует гистерезис при нагреве и охлаждении.

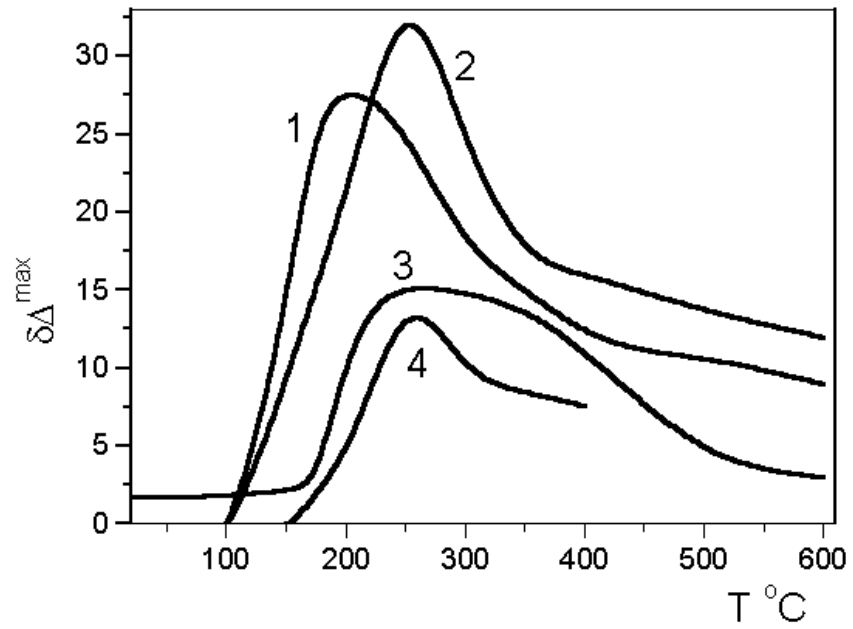


Рис. 5.10. Предельные изменения поляризационных углов в зависимости от температуры для газов: 1 - O₂, 2 - NH₃, 3 - HF, 4 - H₂O [264].

Проведены эксперименты в высоком вакууме (1×10^{-6} Па) по исследованию процессов при адсорбции воды на поверхности термического SiO_2 . Эксперименты показали, что на полученной таким образом поверхности во всем интервале $20 - 600$ °С и при напусках до 10^{-1} Па адсорбционного эффекта не наблюдалось. Таким образом, мы приходим к выводу, что наблюдаемый эффект связан с изменениями именно при адсорбции. На рис. 5.11 показано изменение химического сдвига $\text{Si}2p$ -уровня (104.4 эВ) при изменении температуры поверхности слоев SiO_2 от 20 до 400 °С, полученное по данным РФЭС.

Изменение химического сдвига наблюдается обратимо при многократных циклах нагрева и охлаждения образца и не обусловлено аппаратурными эффектами, так как для компоненты $\text{Si}2p$ -уровня ($E \approx 99.4$ эВ), соответствующей неокисленному кремнию, изменения химического сдвига при нагреве не наблюдается.

К приведенным выше результатам можно добавить данные, полученные в работах [269, 270], в которых рентгенографическими методами было показано наличие структурного фазового перехода в аморфном SiO_2 при температуре 200 °С типа α - β -фазового перехода в кристобалите. Наличие фазового перехода играет важную роль не только при адсорбции, но также при росте пленок из газовой фазы (CVD, cat-CVD). При анализе процессов адсорбции - десорбции мы показали, что энергия активации процесса, происходящего при адсорбции, которая определяется из температурной зависимости скоростей $\partial(\delta\Delta)/\partial t$ при $\delta\Delta \rightarrow 0$, для всех адсорбатов в интервале температур $100 - 250$ °С составляет $\approx 58.7 \pm 6.3$ кДж/моль.

Аналогичным образом определенная величина энергии активации процесса десорбции составляет $\approx 16.3 \pm 4.2$ кДж/моль. Хотя эти величины имеют оценочный характер, поскольку определены в достаточно узком температурном интервале, тем не менее можно утверждать, что имеет место случай, когда энергия активации процесса при адсорбции больше энергии активации процесса при десорбции. Такое явление наблюдал Де Бур при исследовании адсорбции водорода на стекле [43]; он сделал вывод о возможности эндотермической адсорбции.

Результаты настоящей работы показывают, что при реализации этой модели теплота адсорбции $\Delta H \approx 42$ кДж/моль, что хорошо совпадает с расчетными величинами, см. Таблицу 5.6, где приведены результаты расчетов ΔH , сделанные нами для различных газов.

Необходимо отметить, что, моделируя адсорбцию HF, мы рассматривали молекулу димера. Расчет для мономерного HF давал результаты, не согласующиеся с экспериментальными наблюдениями: адсорбционный комплекс не

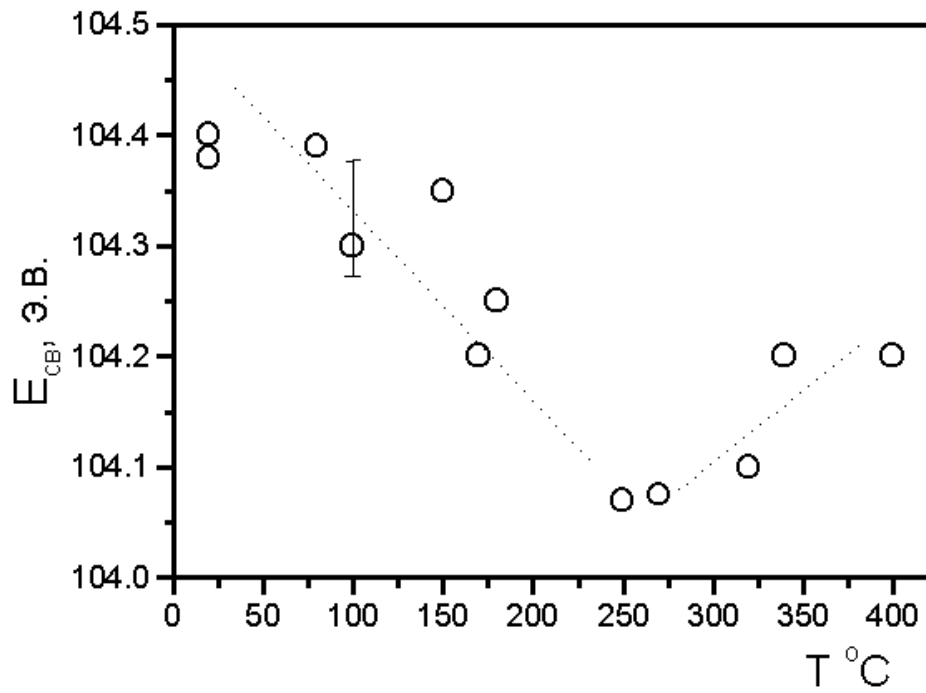


Рис. 5.11. Изменение химического сдвига $Si2p$ -уровня (104.3 эВ) при изменении температуры поверхности слоев SiO_2 от 20 до 400 $^{\circ}C$ (по данным РФЭС) [264].

образовывался, расчетная теплота адсорбции ΔH была около 4.2 кДж/моль. Возможно, с димеризацией и связано отличие в поведении HF от других газов при адсорбции (рис. 5.10, кривая 3).

Таблица 5.6. Результаты расчетов теплоты адсорбции (ΔH), полученные методом ММ2.

Адсорбированная молекула	H ₂ O	NH ₃	(HF) ₂	O ₂
Теплота адсорбции ΔH , кДж/моль	42±6.3	33.5±6.3	52.0±6.3	39.8±6.3

Адсорбция NH₃, O₂, HF и H₂O на SiO₂ при температурах >250 °С протекает практически безактивационно и имеет обратимый характер. Эндотермический эффект адсорбционных процессов при < 250 °С и выраженная неспецифичность адсорбции газов с весьма различными химическими свойствами дают возможность видеть причину наблюдаемых закономерностей в изменении структуры приповерхностной области SiO₂, которое стимулируется адсорбированным газом. Это явление, известное в области катализа как изменение свойств поверхности твердых тел под воздействием реакционной среды, описано в работах [261, 271].

Структурный переход на поверхности пленки SiO₂ можно объяснить с учетом перераспределения электронной плотности по связям Si-O-Si. Согласно нашим расчетам, лабильность кремнекислородной сетки при температурах ниже области вязкоупругого течения определяется изменением значения угла связей Si—O—Si, который лежит в диапазоне от 135 до 166° (см. Таблицу 5.5), или 140-180° согласно данным [58]. Изменение угла сопровождается перераспределением зарядов на атомах Si и O, и наоборот - изменение ионности связи Si-O вызывает изменение угла связей Si—O—Si, см. таблицу 5.5. Это и есть причина наблюдаемого эндотермического эффекта адсорбционного взаимодействия, обнаруженного нами в работе [264].

На рис. 5.12 приведена схема изменения энергии при адсорбции газов на поверхности для интервалов температур ниже и выше температуры фазового перехода 250 °С; там же изображены возможные структуры, качественно отражающие характер изменений при адсорбции молекулы газа А, обладающей неподеленной парой электронов. Переход из начального в конечное состояние отвечает движению по координате реакции справа налево.

Следуя представлениям, развитым в работе [272], считаем, что адсорбционная связь на дегидроксилированной поверхности SiO₂ определяется смещением неподеленной пары молекулы А на вакантную 3d-орбиталь кремния. Учтем при этом,

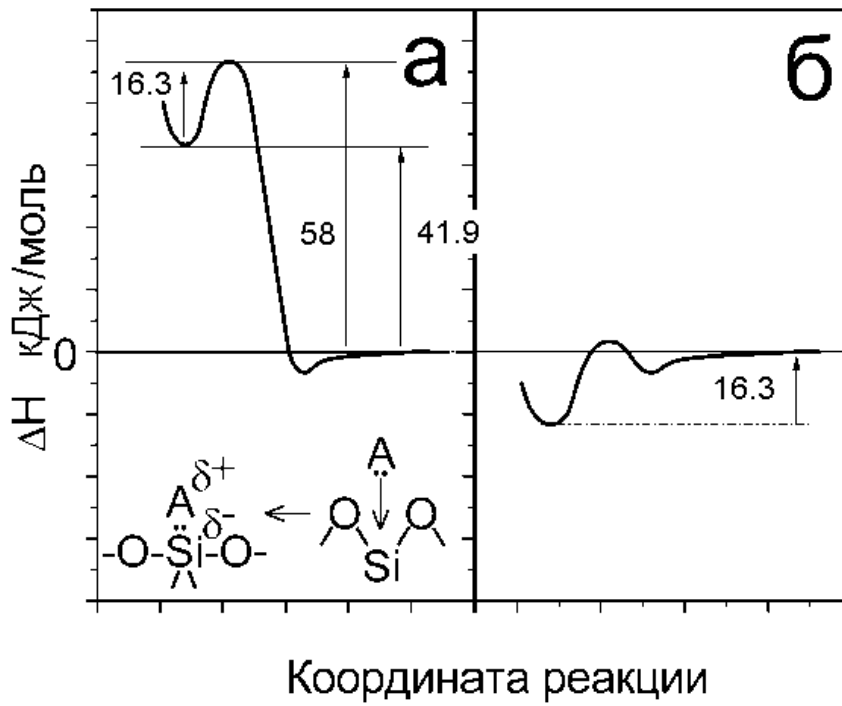


Рис. 5.12. Схема изменения энергии при адсорбции, полученная из адсорбционных и десорбционных кривых, для разных диапазонов температур: а- 20-250 °С, б - выше 250 °С [264]

что взаимодействие наиболее эффективно лишь на атоме Si, окруженном кислородными атомами, у которых угол Si—O—Si мало отличается от 144° (см. Таблицу 5.5), что означает относительно слабое $d\pi-p\pi$ - перекрывание 3d орбитали кремния и неподеленной пары электронов соседнего мостикового атома кислорода. Возникновение адсорбционной связи означает появление на атоме Si эффективного отрицательного заряда, и это влечет за собой реконструкцию связей у ближайших кремнийкислородных тетраэдров, которая приводит к увеличению углов Si—O—Si и к сокращению межатомных расстояний.

Это подтверждается и другими данными:

1) экспериментальными, полученными методом РФЭС, из которых следует, что при $T > 200^\circ\text{C}$ величина химического сдвига линии Si2p (104.4 эВ) возрастает, при этом сдвиг составляет 0.3 эВ. Этот факт указывает на такое изменение структуры поверхности, при котором на атоме кремния возрастает эффективный отрицательный заряд.

2) результатами моделирования, а именно увеличением угла Si—O—Si при адсорбции и изменением кратности связи, что также указывает на увеличение $d\pi-p\pi$ - перекрывания. Указанные особенности наблюдаются экспериментально как уменьшение толщины слоя и увеличение показателя преломления при адсорбции. По-видимому, такая реконструкция и определяет эндотермический эффект адсорбции. По оценкам, проведенным из эллипсометрических измерений, реконструкция поверхности, вызванная процессом адсорбции, должна распространяться на слой толщиной около 1 нм.

Потенциальная кривая при температуре выше 250 °С, т.е. выше точки фазового перехода, имеет весьма обычный вид, характеризующий процесс с небольшой теплотой адсорбции. Адсорбционная емкость поверхности падает по той причине, что при сильно выраженном $d\pi-p\pi$ - перекрывании падает способность атомов Si к образованию донорно-акцепторных связей с адсорбатом.

Заключительные замечания к главе 5

Квантовохимическое рассмотрение адсорбционных явлений при помощи полуэмпирических методов расчета структур и энергетических характеристик адсорбционного комплекса, образующегося между молекулой из газовой фазы и функциональной группой на поверхности тонкой пленки, обеспечивает достаточно корректное описание явления адсорбции и позволяет предсказывать возможность или невозможность селективной адсорбции для конкретных соединений. Надежность такого

подхода была проверена экспериментально при изучении адсорбции SO_2 на DAPTIOO и при исследовании реакционной способности спиновых ловушек класса нитронов по отношению к разным видам свободных радикалов. Показано, что, используя полуэмпирические методы расчета, можно с большой степенью уверенности предсказывать структуру адсорбционного комплекса, а также прогнозировать реакционную способность. Показано, что построение энергетических диаграмм, отражающих образование адсорбционного комплекса, помогает удовлетворительно предсказать стабильность продуктов. Таким образом, полуэмпирические расчеты могут использоваться для предсказания адсорбционной активности и реакционной способности, облегчая экспериментальный подбор соединений для конкретных экспериментальных задач.

ВЫВОДЫ

1. Создан новый неразрушающий метод адсорбционной порометрии с использованием эллипсометра для исследования мезо- и микропор в тонких твердых пленках. Продемонстрированы возможности нового метода для измерения распределения пор по размерам, определения общего объема пор в тонких пленках разного химического состава. Применение метода позволило понять причины резких различий в реакционной способности пористых пленок в зависимости от пористой структуры. В частности, обнаружено, что изменение химических свойств, когда пористость превышает порог протекания, является фундаментальным свойством пористых твердых тонких пленок.
2. Установлены закономерности формирования пористой структуры тонких пленок при разных способах их получения (осаждение из газовой фазы, поликонденсация, метод Ленгмюра-Блоджетт) и для разных толщин. Показано, что важной структурной характеристикой тонких пленок, помимо пористости, является их фрактальность.
3. Пористая структура и свойства тонких пленок SiO_2 , образующихся при газофазном окислении моносилана по двум конкурирующим маршрутам – полимеризация в газовой фазе и адсорбция с химическими превращениями на поверхности – определяются условиями газофазных превращений. Размеры пор в образующейся пленке определяются размерами полимерных кластеров, формирующихся в газофазных процессах, и взаимодействиями кластеров на поверхности.
4. Впервые показано, что при окислении моносилана кислородом добавление аммиака вызывает увеличение степени превращения силана, если температура осаждения ниже 170-200 °С, и практически не влияет на реакцию при температуре выше 200 °С. Роль аммиака заключается в уменьшении концентрации (связывании) газофазных продуктов окисления силана (например, H_2O), участвующих в образовании полимерного продукта.
5. При исследовании адсорбции газов на дегидратированных пленках диоксида кремния установлено наличие структурной перестройки в пленке при температуре около 200 °С. Перестройка осуществляется благодаря лабильности Si-O-Si связей. Квантовохимический расчет подтвердил, что именно увеличение угла Si-O-Si приводит к увеличению π -связывания, и газофазные молекулы с неподеленной парой электронов начинают лучше адсорбироваться. Появившийся при этом эффективный отрицательный заряд на атоме кремния дополнительно увеличивает адсорбционную способность. Таким образом, происходит стимулированная адсорбция.

6. При экспериментальном исследовании взаимодействия пленок алкилполисилоксанов, содержащих встроенные в их матрицу аминные группы, с газообразным диоксидом серы предложена модель, описывающая совокупность наблюдаемых процессов (хемосорбция и диффузия). Модель подтверждена ИК-спектроскопическими данными, а также квантовохимическим расчетом взаимодействий в системе рецептор – агент.
7. На примере образования твердых нанокластеров сульфидов металлов при химическом взаимодействии газообразного сероводорода с тонкими пленками солей бегеновой кислоты было показано, что протекание диффузионно-контролируемых процессов в тонкой пленке определяется ее пористостью. Пористость таких слоев зависит в основном от размера иона металла.
8. Разработан новый простой, чувствительный и экономичный метод непосредственного измерения силы связи частиц с поверхностью, основанный на детектировании акустического щелчка в момент отрыва частиц при увеличивающейся амплитуде колебаний этой поверхности. Метод позволяет регистрировать разрыв связей разной энергии – от слабых неспецифических до сильных ковалентных.
9. Теоретическое рассмотрение адсорбционного комплекса, как промежуточного продукта адсорбционного или химического взаимодействия, полуэмпирическими методами в сочетании с методом молекулярной механики позволяет предсказывать возможность и масштаб взаимодействия. Такое рассмотрение позволяет теоретически описывать перестройку поверхности адсорбента, стимулируемую адсорбированной молекулой, и подбирать функциональные группы для специфической адсорбции определенных газов.

Благодарности

Автор благодарит исследователей, принимавших участие в работе на разных ее этапах: сотрудников Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова д.х.н., проф. Репинского С.М., д.х.н. Бакланова М.Р., к.х.н. Васильеву Л.Л., к.х.н. Свешникову Л.Л., к.ф.-м.н. Половинкина В.Г., Ненашеву Л.А., Медведева А.С., а также сотрудников университета г. Кембриджа (Великобритания) проф. Кленермана Д., д-ра Купера М., Останина В.П. Автор выражает признательность заведующему лабораторией № 26 проф., д. ф.-м.н. Квону З. Д. и д. ф.-м.н. Яновицкой З.Ш. за ценные советы и поддержку при написании диссертации, а также всем сотрудникам лаборатории № 26 за творческую атмосферу и поддержку.

Список литературы

1. Эггинс, Б. Химические и биологические сенсоры. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
2. Persaud, K. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose / K. Persaud, G.H. Dodd // *Nature (London)*. – 1982. – Vol. 299, N 5881. – P. 352-355.
3. Schiffman, S.S. Handbook of machine olfaction. Electronic nose technology. Ch. 1 / S.S. Schiffman, T. C. Pearce / Ed.: T. C. Pearce, S.S. Schiffman, H.T. Niagle, J.W. Gardner. – Darmstadt: Wiley – VCH, 2003.
4. Власов, Ю.Г. / Мультисенсорные системы типа электронный язык – новые возможности создания и применения химических сенсоров / Ю.Г. Власов, А.В. Легин, А.М. Рудницкая // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 2. – С. 141–150.
5. Patolsky, F. Nanowire nanosensors / F. Patolsky, Ch. Lieber // *Materials Today*. – 2005. – Vol. 5. – P. 20–28.
6. Catral, R.W. Chemical Sensors. – Oxford, UK: Oxford University Press, 1997. – 143 p.
7. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров / Р.Б. Васильев, Л.И. Рябова, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73, № 10. – С. 1019–1038.
8. Волкенштейн, Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводника при хемосорбции / Ф.Ф. Волкенштейн // *Успехи физических наук*. – 1966. – Т. 90, № 2. – С. 275–289.
9. Волкенштейн, Ф.Ф. Активированная адсорбция на полупроводниках. / Ф.Ф. Волкенштейн // *Успехи физических наук*. – 1953. – Т. 1, № 2. – С. 253–270.
10. Rantala, T. Some effects of mobile donors on electron trapping at semiconductor surfaces / T. Rantala, V. Lantto // *Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 352/354. – P. 765–770.
11. Blazer, G. Nanostructured semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects / G. Blazer, T. Ruhl, C. Diehl, M. Ulrich, D. Kohl // *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*. – 1999. – Vol. 266. – P. 218–223.
12. Zemel, J.N. Theoretical description of gas-film interaction on SnO_x / J.N. Zemel // *Thin Solid Films*. // 1988. – Vol. 163. – P. 189–202.
13. Strassler, S. Simple models for N-type metal oxide gas sensors / S. Strassler, A. Reis // *Sens. Actuators B*. – 1983. – Vol. 4. – P. 465–472.
14. Clifford, P.K. Characteristics of semiconductor gas sensors transient response to temperature change / P.K. Clifford, D.T. Tuma // *Sens. Actuators B*. – 1983. – Vol. 3. – P. 255–281.

15. Rothschild, A. Numerical computation of chemisorption isotherms for device modeling of semiconductor gas sensors. / A. Rothschild, Y. Komem. // *Sens. Actuators B.* – 2003. – Vol. 93. – P. 362–369.
16. Taking advantage of optical and electrical properties of organic molecules for gas sensing applications / T. H. Richardson, C. M. Dooling, O. Worsfold, L. Jones, K. Kato, K. Shinbo, F. Kaneko, R. Treggning, M. O. Vysotsky, C. A. Hunter // *Thin Solid Films.* – 2001. – Vol. 393. – P. 259–266.
17. The gas sensitivity of a metal-insulator-semiconductor field-effect transistor based on Langmuir-Blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine / W. Hu, Y. Liu, Y. Xu, S. Liu, S. Zhou, D. Zhu, B. Xu, C. Bai, C. Wang // *Thin Solid Films.* – 2000. – Vol. 360. – P. 256–260.
18. Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film Microsensors for Halogen Gases / H. Y. Wang, W. H. Ko, D. A. Batzel, M. E. Kenney, J. B. Lando // *Sens. Actuators B.* – 1990. – Vol. 1. – P. 138–141.
19. Gas-sensing properties of porphyrin dimer Langmuir-Blodgett films. / D. P. Arnold, D. Manno, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, L. Valli // *Thin Solid Films.* – 1998. – Vol. 327–329. – P. 341–344.
20. Ding, X. The characterization and gas-sensing properties of a novel amphiphilic phthalocyanine LB film / X. Ding, H. Xu // *Thin Solid Films.* – 1999. – Vol. 338. – P. 286–290.
21. Porphyrin dimers as receptors for the selective binding of oligosaccharides / W. B. Lu, L. H. Zhang, X. S. Ye // *Sens. Actuators B.* – 2006. – Vol. 113. – P. 354–360.
22. Gas sensing behavior of polyvinylpyrrolidone-modified ZnO nanoparticles for trimethylamine / H. Tang, M. Yan, X. Ma, H. Zhang, M. Wang, D. Yang // *Sens. Actuators B.* – 2006. – Vol. 113. – P. 324–328.
23. Lin, J. Thin-film gas sensors with organically modified silicates for the measurement of SO₂ / J. Lin, B. Moeller, E. Obermeier // *Sens. Actuators B.* – 1991. – Vol. 5. – P. 219–221.
24. Matsuguchi, M. SO₂ gas sensors using polymers with different amino groups / M. Matsuguchi, K. Tamai, Y. Sakai // *Sens. Actuators B.* – 2001. – Vol. 77. – P. 363–367.
25. The sensitivity to SO₂ of the SAW gas sensor with triethanolamine modified with boric acid / S. Qin, Z. Wu, Z. Tang, Y. Song, F. Zeng, D. Zhao // *Sens. Actuators B.* – 2000. – Vol. 66. – P. 240–242.
26. Pelosi, P. NATO ASI Series F: Computer and Systems Science / Ed.: P. Pelosi, K. C. Persaud. – Berlin: Springer-Verlag, 1988. – P. 361–382.
27. Persaud, K. C. Odour detection using sensor arrays / K. C. Persaud // *Anal. Proc.* – 1991. – Vol. 28, N 10. – P. 339–341.

28. Persaud, K.C. Electronic gas and odour detectors that mimic chemoreception in animals / K.C. Persaud // *Trends Anal. Chem.* – 1992. – Vol. 11, N 2. – P. 61–67.
29. Janata, J. Conducting polymers in electronic chemical sensors / J. Janata, M. Josowicz // *Nat. Mater.* – 2003. – Vol. 2, N 1. – P. 19–24.
30. Charlesworth, J.M. Mechanistic studies on the interactions between poly(pyrrole) and organic vapors / J. M. Charlesworth, A. C. Partridge, N. Garrard // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, N 20. – P. 5418–5423.
31. Bissel, R.A. The influence of non-specific molecular partitioning of analytes on the electrical responses of conducting organic polymer gas sensors / R.A. Bissel, K.C. Persaud, P. Travers. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4, N 14. – P. 3482–3490.
32. Skotheim, T.A. Handbook of conducting polymers / Ed.: T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. 2nd edition. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. – P. 467.
33. Macroporous p-type silicon Fabry-Perot layers. Fabrication, characterization, and applications in biosensing / A. Janshoff, K.-P. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S.-Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, N 46. – P. 12108–12116.
34. Dancil, K.-P. S. A porous silicon optical biosensor: detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface / K.-P. S. Dancil, D. P. Greiner, M. J. Sailor // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, N 34. – P. 7925–7930.
35. Letant, S.E. Detection of HF gas with porous silicon interferometer / S. E. Letant, M. J. Sailor // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 12, N 5. – P. 355–359.
36. Detection of fluorophosphonate chemical warfare agents by catalytic hydrolysis with a porous silicon interferometer/ H. Sohn, S. Létant, M. J. Sailor, W. C. Trogler // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, N 22. – P. 5399–5400.
37. Integration of porous silicon chips in an electronic artificial nose / S. E. Letant, S. Content, T. T. Tan, F. Zenhausern, M. J. Sailor // *Sens. Actuators B.* – 2000. – Vol. 69, N 1/2. – P. 193–198.
38. Letant, S.E. Molecular identification by time-resolved interferometry in a porous silicon film / S. E. Letant, M. J. Sailor // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13. – P. 335–338.
39. Vapor sensors based on optical interferometry from oxidized microporous silicon films / J. Gao, T. Gao, Y. Y. Li, M. J. Sailor // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18. – P. 2229–2233.
40. Standoff detection of chemicals using porous silicon "SmartDust" particles / T.A. Schmedake, F. Cunin, J.R. Link, M.J. Sailor // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 14, N 18. – P. 1270–1272.
41. Gao, J. Porous-silicon vapor sensor based on laser interferometry / J. Gao, T. Gao, M. J. Sailor // *Applied Physics Letters.* – 2000. – Vol. 77, N 6. – P. 901–903.

42. Lennard-Jones, J.E. Processes of absorption and diffusion on solid surfaces / J. E. Lennard-Jones // *Trans. Faraday Society*. – 1932. – Vol. 28. – P. 333–341.
43. De Boer, J.H. Endothermic chemisorption and catalysis / De Boer J.H. // *Adv. Catal.* – 1957. – N 9. – P. 472–479.
44. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 406 С.
45. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 С.
46. Kaldec, O. Comments on the limits of applicability of the mechanism of capillary condensation / O. Kadlec, M.M. Dubinin // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1969. – Vol. 31. – P.479–489.
47. Surface tension of curved surfaces / W. Ahn, M. Jhon, H. Pak, S. Chang // *J. Coll. Interface Sci.* – 1972. – Vol. 38. – P. 605–608.
48. Краткий справочник физико-химических величин; под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Ленинград: Химия, 1972. – С. 8-20.
49. Кинетика образования слоев SiO_2 при окислении силана кислородом / Л.Л. Васильева, В.Н. Дроздов, С.М. Репинский, К.К. Свиташев // *Микроэлектроника*. – 1976. – Т. 5, № 5. – С. 448–453.
50. Васильева, Л.Л. Кинетика и механизм образования пленок двуокиси кремния при окислении силана кислородом. / Л.Л. Васильева, В.Н. Дроздов. В кн.: Проблемы физической химии поверхности полупроводников; под ред. Ржанова А.В. – Новосибирск: Наука, 1978. – С. 155–180.
51. Rosler, R.S. Low pressure CVD production process for poly, nitride and oxide. / R.S. Rosler // *Sol. State Tech.* – 1977. – Vol. 20, N 4. – P. 63–70.
52. Васильева, Л.Л. Закономерности роста слоев двуокиси кремния при окислении моносилана закисью азота / Л.Л. Васильева, С.Н. Нестерова // *Кинетика и катализ*. – 1984. – Т. 25, № 5. – С. 1064–1068.
53. Васильева, Л.Л. Осаждение слоев двуокиси кремния при окислении моносилана закисью азота / Л.Л. Васильева, Л.И. Рабинович // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1981. – N 4. – С. 65–69.
54. Sherman, A. Plasma-assisted chemical vapor deposition processes and their semiconductor application. / A. Sherman // *Thin Solid Films*. – 1984. – Vol. 113. – P. 135–149.
55. Veprek, S. Plasma-induced and plasma-assisted chemical vapour deposition / S. Veprek // *Thin Solid Films*. – 1985. – Vol. 130. – P. 135–154.

56. Remote plasma enhanced CVD deposition of silicon nitride and oxide for gate insulators in (In,Ga)As FET devices / P.D. Richard, R.J. Markunas, G. Lusovsky, G.G. Fountain, A.N. Mansour, D.V. Tsu // *J. Vac. Sci. and Technol.* – 1985. – Vol. A3, N 3. – P. 867–872.
57. Matsuo, S. Low temperature chemical vapor deposition method utilizing an electron cyclotron resonance plasma. / S. Matsuo, M. Kiuchi // *Japan J. Appl. Phys.* – 1983. – Vol. 22, N 4. – P. L210–L212.
58. Boyd, I.W. New interpretation of structure of thermally grown silicon dioxide / I.W. Boyd // *Electronics Lett.* – 1987. – Vol. 23, N 8. – P. 411–413.
59. Baker, S.D. Photo-enhanced deposition of silicon oxide thin films using a novel windowless internal nitrogen discharge lamp / S.D. Baker // *Appl. Phys. A.* – 1988. – Vol. 46. – P. 243–248.
60. Direct photochemical deposition of SiO₂ from the Si₂H₆ + O₂ system / Y. Mishima, M. Hirose, Y. Osaka, Y. Ashida // *J. Appl. Phys.* – 1984. – Vol. 55, N 4. – P. 1234–1236.
61. Tarui, Y. Low-temperature growth of silicon dioxide film by photochemical vapor deposition / Y. Tarui, J. Hidaka, K. Aota // *Japan J. Appl. Phys.* – 1984. – Vol. 23, N 11. – P. L827–L829.
62. Laser-induced chemical vapor deposition of SiO₂ / P.K. Boyer, G.A. Roche, W.H. Ritchie, G.J. Collins // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. – Vol. 40, N 8. – P. 716–719.
63. Levin, R.M. The step coverage of undoped and phosphorus-doped SiO₂ glass films / R.M. Levin, K. Evans-Lutterodt // *J. Vac. Sci. and Technol.* – 1983. – Vol. B1, N 1. – P. 54–61.
64. Rosler, R.S. The evolution of commercial plasma enhanced CVD systems / R.S. Rosler // *Solid State Technology.* – 1991. – N 6. – P. 67.
65. Schwartz, S.D. Porous SiO₂ interferometric biosensor for quantitative determination of protein interactions: binding of protein A to immunoglobulins derived from different species / M.P. Schwartz, S.D. Alvarez, M.J. Sailor // *Anal. Chem.* – 2007. – Vol. 79. – P. 327–334.
66. Yang, D.-Q. The surface modification of nanoporous SiO_x thin films with a monofunctional organosilane / D.-Q. Yang, M. Meunier, E. Sacher // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 252. – P. 1197–1201.
67. Киселев, В.Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков / В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. – М.: Наука, 1978. – 255 С.
68. Лисичкин, Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ / Г.В. Лисичкин // *Соросовский образовательный журнал.* – 1996. – № 4. – С. 52–59.
69. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д.Б. Фурман; под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.

70. Ковальчук, М.В. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт / М.В. Ковальчук, В.В. Клечковская, Л.А. Фейгин. // Природа. – 2003. - № 12. – С. 11–19.
71. Evans, E. Probing the relation between force lifetime and chemistry in single molecular bonds / E. Evans // *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* – 2001. – Vol. 30. – P. 105–128.
72. Evans, E. Energy landscapes of biomolecular adhesion and reception anchoring at interfaces explored with dynamic force spectroscopy / E. Evans // *Faraday Discuss.* – 1998. – Vol. 111. – P. 1–16.
73. Hoh, J.H. / Quantized adhesion detected with the atomic force microscope / J.H. Hoh, J.P. Cleveland, C.B. Pratter, J.-P. Revel, P.K. Hansma // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, N 12. – P. 4917–4918.
74. Lee, G.U. Sensing discrete streptavidin-biotin interactions with atomic force microscopy / G.U. Lee, D.A. Kidwell, R.J. Colton // *Langmuir.* – 1994. – Vol. 10. – P. 354–357.
75. Molecular dynamics study of unbinding of the avidin-biotin complex / S. Izrailev, S. Stepaniants, M. Baisera, Y. Oono, K. Schulten // *Biophysical Journal.* – 1997. – Vol. 72. – P. 1568–1581.
76. Evans, E. Dynamic strength of molecular adhesion bonds / E. Evans, K. Ritchie // *Biophysical Journal.* – 1997. – Vol. 72. – P. 1541–1555.
77. How strong is a covalent bond? / M. Grandbois, M. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann, H.E. Gaub // *Science.* – 1999. – Vol. 283. – P. 1727–1730.
78. Binnig, G. Atomic Force Microscope / G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol. 56. – P. 930–933.
79. Observation of a chemical reaction using a micromechanical sensor / J. K. Gimzewski, Ch. Gerber, E. Meyer, R.R. Schlittler // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 217, N 5/6. – P. 589–594.
80. Photothermal spectroscopy with femtojoule sensitivity using a micromechanical device / J.R. Barnes, R.J. Stephenson, M.E. Welland, Ch. Gerber, J.K. Gimzewski // *Nature.* – 1994. – Vol. 372. – P. 79–82.
81. Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers / T. Thundat, R. J. Warmack, G. Y. Chen, D. P. Allison // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 64, N 21. – P. 2894–2896.
82. Surface stress in the self-assembly of alkanethiols on gold / R. Berger, E. Delamarche, H. P. Lang, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, H.-J. Güntherodt // *Science.* – 1997. – Vol. 276. – P. 2021–2024.

83. Surface stress in the self-assembly of alkanethiols on gold probed by a force microscopy technique / R. Berger, E. Delamarche, H.P. Lang, Ch. Gerber, J.K. Gimzewski, E. Meyer, H.-J. Güntherodt // *Appl. Phys. A.* – 1998. – Vol. 66. – Suppl. 1. – P. S55–S59.
84. Craighead, H. G. Nanoelectromechanical Systems / H. G. Craighead // *Science.* – 2000. – Vol. 290. – P. 1532–1535.
85. Quantitative surface stress measurements using a microcantilever / M. Godin, V. Tabard-Cossa, P. Grütter, P. Williams // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79, N 4. – P. 551–553.
86. Sequential position readout from arrays of micromechanical cantilever sensors / H. P. Lang, R. Berger, C. Andreoli, J. Brugger, M. Despont, P. Vettiger, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, J. P. Ramseyer, E. Meyer, H.-J. Güntherodt // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 72, N 3. – P. 383–385.
87. A chemical sensor based on a micromechanical cantilever array for the identification of gases and vapors / H.P. Lang, R. Berger, F. Battiston, J.-P. Ramseyer, E. Meyer, C. Andreoli, J. Brugger, P. Vettiger, M. Despont, T. Mezzacasa, L. Scandella, H.-J. Güntherodt, C. Gerber, J.K. Gimzewski // *Appl. Phys. A.* – 1998. – Vol. 66. – Suppl. 1. – P. S61–S64.
88. A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout / F. M. Battiston, J. -P. Ramseyer, H. P. Lang, M. K. Baller, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer and H. -J. Güntherodt // *Sensors and Actuators B.* – 2001. – Vol. 77, N. 1/2. – P. 122–131.
89. Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics / J. Fritz, M. K. Baller, H. P. Lang, H. Rothuizen, P. Vettiger, E. Meyer, H. -J. Güntherodt, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski // *Science.* – 2000. – Vol. 288. – P. 316–318.
90. Nanomechanics from atomic resolution to molecular recognition based on atomic force microscopy technology / H.P. Lang, M. Hegner, E. Meyer, Ch. Gerber // *Nanotechnology.* – 2002. – Vol. 13, N 5. – P. R29–R36.
91. Label-free protein assay based on a nanomechanical cantilever array / Y. Arntz, J.D. Seelig, H.P. Lang, J. Zhang, P. Hunziker, J.P. Ramseyer, E. Meyer, M. Hegner, Ch. Gerber // *Nanotechnology.* – 2003. – Vol. 14, N 1. – P. 86–90.
92. Detection of femtomolar concentrations of HF using an SiO₂ microcantilever / Y. Tang, J. Fang, X. Xu, H.-F. Ji, G. M. Brown, T. Thundat // *Analytical Chemistry.* – 2004. – Vol. 76, N 9. – P. 2478–2481.
93. Detection of gas trace of hydrofluoric acid using microcantilever / J. Mertens, E. Finot, M.-H. Nadal, V. Eyraud, O. Heintz, E. Bourillot // *Sensor and Actuators, B.* – 2004. – Vol. 99, N 1. – P. 58–65.
94. Nanomechanics of the formation of DNA self-assembled monolayers and hybridization on

- microcantilevers / M. Álvarez, L. G. Carrascosa, M. Moreno, A. Calle, Á. Zaballos, L. M. Lechuga, C. Martínez-A, J. Tamayo // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20, N 22. – P. 9663–9668.
95. Experimental measurement and model analysis of damping effect in nanoscale mechanical beam resonators in air / K. Yum, Z. Wang, A.P. Suryavanshi, M.-F. Yu // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 96, N 7. – P. 3933–3938.
96. Gas sensing using embedded piezoresistive microcantilever sensors / A. Kooser, R. L. Gunter, W. D. Delinger, T. L. Porter, M. P. Eastman // *Sensor and Actuators, B*. – 2004. – Vol. 99, N 2/3. – P. 474–479.
97. Signal-to-noise ratio of resonant microcantilever type chemical sensors as a function of resonant frequency and quality factor / L. Fadel, I. Dufour, F. Lochon, O. Francais // *Sensor and Actuators, B*. – 2004. – Vol. 102, N 1. – P. 73–77.
98. Yan, X. Modification of microcantilevers using layer-by-layer nanoassembly film for glucose measurement / X. Yan, H.-F. Ji, Y. Lvov // *Chem. Phys. Lett.* 2004. – Vol. 396, N 1/3. – P. 34–37.
99. Pei, J. Glucose Biosensor Based on the Microcantilever / J. Pei, F. Tian, T. Thundat // *Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 76, N 2. – P. 292–297.
100. Computer simulation of the resonance characteristics and the sensitivity of cantilever-shaped Al/PZT/RuO₂ biosensor / W. H. Ryu, Y. -C. Chung, D. -K. Choi, C. S. Yoon, C. K. Kim, Y. -H. Kim // *Sensor and Actuators, B*. – 2004. – Vol. 97, N 1. – P. 98–102.
101. Fabrication and characterization of SiO₂ microcantilever for microsensor application / Y. Tang, J. Fang, X. Yan, H.-F. Ji // *Sensor and Actuators, B*. – 2004. – Vol. 97, N 1. – P. 109–113.
102. Lang, H.P. Cantilever array sensors / H.P. Lang, M. Hegner, Ch. Gerber // *Materials Today*. – 2005. Vol. 5. – P. 30–36.
103. AM1: A new general purpose quantum mechanical model / M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – Vol. 107. – P. 3902–3909.
104. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. I-Method. / J. J. P. Stewart // *J. Comp. Chem.* 1989. – Vol. 10. – P. 209–220.
105. Orozco, M. Development of Optimized MST/SCRF Methods for Semiempirical Calculations. The MNDO and PM3 Hamiltonians / M. Orozco, M. Bachs, F. J. Luque // *J. Comp. Chem.* – 1995. – Vol. 16. – P. 563–585.
106. Молекулярные структуры. Прецизионные методы исследования / М. Симонетта, А. Гавезотти, К. Кучицу [и др.]; под ред. А. Доменикано, И. Харгиттаи. – Москва: Мир. – 1997. – 672 С.

107. Photochemistry of dried polymer films incorporating the deionized blue membrane form of bacteriorhodopsin / J.R. Tallent, J.A. Stuart, W. Song, E. J. Schmidt, C.H. Martin, R. R. Birge // *Biophysical Journal*. – 1998. – Vol. 75. – P. 1619–1634.
108. A combined molecular dynamics – ab initio study of H₂ adsorption on ideal, relaxed, and temperature-reconstructed MgO(111) surfaces / K. Hermansson, M. Baudin, B. Ensing, M. Alfredsson, M. Wojcik // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 109, N 17. – P. 7515–7521.
109. Akinaga, Y. Theoretical study of CH₄ photodissociation on Pd and Ni(111) surface / Y. Akinaga, T. Taketsugu, K. Hirao // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 109, N 24. – P. 11010–11017.
110. Theoretical study of CCl₄ adsorption and hydrogenation on a Pt(111) surface / G. Lu, J. Lan, W. Wang, C. Wang // *J. Phys. Chem.* – 2006. – Vol. 110, N 48. – P. 24541–24548.
111. Porous structure of SiO₂ films synthesized at low temperature and pressure / M.R. Baklanov, F.N. Dultsev, L.L. Vasilyeva, T.A. Gavrilova, K.P. Mogilnikov, L.A. Nenasheva // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 171. – P. 43–52.
112. Васильева, Л.Л. Низкотемпературное окисление моносилана кислородом в присутствии аммиака / Л.Л. Васильева, Ф.Н. Дульцев, Л.А. Ненасева // *Кинетика и катализ*. – Т. 30, № 3. – С. 613–617.
113. Dultsev, F.N. Irregular surface and porous structure of SiO₂ films deposited at low temperature and low pressure / F.N. Dultsev, L.A. Nenasheva, L.L. Vasilyeva // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – Vol. 145, N 7. – P. 2569–2572.
114. On a theory of the van der Waals adsorption of gases / S. Brunauer, L. S. Deming, W.S. Deming, E. Teller // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1940. – Vol. 62. – P. 1723–1732.
115. Sauerbrey, G. Z. Verwendung von Schwingquarzen zur. Wagung diinner Schichten und zur Mikrowagung / G. Z. Sauerbrey // *Z. Phys.* – 1959. – Vol. 155. – P. 206–222.
116. Бакланов, М.Р. Кинетика растворения слоев SiO₂ в парах HF / М.Р. Бакланов, Ф.Н. Дульцев, К.П. Могильников // *Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук*. – 1987. – № 1. – С. 25–28.
117. Курс физической химии; под ред. Герасимова Я.И. – М: Химия, 1969. – Т. 1. – С. 490.
118. Бакланов, М.Р. Адсорбционная порометрия слоев SiO₂, осажденных из газовой фазы / М.Р. Бакланов, Ф.Н. Дульцев, С.М. Репинский // *Поверхность*. – 1988. – № 11. – С. 145–146.
119. Dultsev, F.N. Porous structure of silica films obtained by monosilane oxidation / F.N. Dultsev, L.A. Nenasheva, L.L. Vasilyeva // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 315. – P. 72–76.
120. Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry / M.R. Baklanov, K.P. Mogil'nikov, V.G. Polovinkin, F.N. Dultsev // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2000. – Vol. 18, N 3. – P. 1385–1391.

121. Dultsev, F.N. Synthesis and ellipsometric characterization of insulating low permittivity SiO₂ layers by remote-PECVD using radio-frequency glow discharge / F.N. Dultsev, A.P. Solowjev // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 419. – P. 27–32.
122. Дубинин, М.М. Сорбция и структура активных углей / М.М. Дубинин, Е.Д. Заверина, Л.В. Радужкевич / *Журн. физ. химии*. – 1947. – Т. 21. – № 11. – С. 1351–1362.
123. Дубинин, М.М. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов / М.М. Дубинин // *Доклады Академии наук СССР*. – 1984. – Т. 275. – № 6. – С. 1442–1446.
124. Дубинин, М.М. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов / М.М. Дубинин, Н.С. Поляков, Е.А. Устинов // *Известия Академии наук СССР*. – 1985. – № 12. – С. 2680–2684.
125. Valladares, D.L. Characterization of active carbons: The influence of the method in the determination of the pore size distribution / D.L. Valladares, F.R. Reinoso, G. Zgrablich // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36, N 10. – P. 1491–1499.
126. Olivier, J. P. Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbon from adsorption data / J. P. Olivier // *Carbon*. – 1999. – Vol. 36, N 10. – P. 1469–1472.
127. Ehrburger-Dolle, F. A new way to analyse adsorption isotherms / F. Ehrburger-Dolle // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15. – P. 6004–6015.
128. A molecular model for adsorption of water on activated carbons: comparison of simulation and experiment / C. L. McCallum, T.J. Bandoz, S.C. McGrother, E.A. Muller, K.E. Gubbins // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15. – P. 533–544.
129. El-Merraoui, M. Micropore size distribution of activated carbon fiber using the density functional theory and other methods / M. El-Merraoui, M. Aoshima, K. Kaneko // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – P. 4300–4304.
130. Ohba, T. GCMC study on relationship between DR plot and micropore width distribution of carbon / T. Ohba, K. Kaneko // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – P. 3666–3670.
131. Гурфейн, Н.С. Вычисление повышения энергии адсорбции в порах молекулярных размеров для модельного случая неспецифической нелокализованной адсорбции / Н.С. Гурфейн, Д.П. Добычин, Л.С. Коплиенко // *ЖФХ*. – 1979. – Т. 44, № 3. – С. 741–746.
132. Schmeits, M. Physical adsorption in small spherical particles and spherical pores / M. Schmeits, A.A. Lucas // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 65, N 7. – P. 2901–2906.

133. Derouane, E.G. A simple Van der Waals model for molecule-curved surface interactions in molecular-sized microporous solids / E.G. Derouane, J.-M. Andre, A.A. Lucas // *Chem. Phys. Letters*. – 1987. – Vol. 137, N 4. – P. 336–340.
134. Derouane, E.G. The energetics of sorption by molecular sieves: Surface curvature effects / E.G. Derouane // *Chem. Phys. Letters*. – 1987. – Vol. 142, N 3/4. – P. 200–204.
135. Saito, A. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores / A.Saito, H.C.Foley // *AIChE Journal*. – 1991. – Vol. 37, N 3. – P. 429–436.
136. Setoyama, N. Simulation study on relationship between high resolution α_s -plot and pore size distribution for activated carbon / N. Setoyama, T. Susuki, K. Kaneko // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36, N 10. – P. 1459–1467.
137. Dombrowski, R.J. Pore size analysis of activated carbons from argon and nitrogen porosimetry using density functional theory / R. J. Dombrowski, D.R. Hyduke, C.M. Lastoskie // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – P. 5041–5050.
138. Everett, D.H. Adsorption in slit-like cylindrical. micropores in the Henry's law region: a model for microporosity of carbons / D.H. Everett, J.C.Powl // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. – 1976. – Vol. 72. – P. 619–636.
139. Walker, P.L. *Chemistry and physics of carbon*; V. 2. – New York: Marcel Dekker, 1966. – P. 1–50.
140. Horvath, G. Method for the calculation of effective. pore size distribution in molecular sieve carbon / G. Horvath, K. Kavazoe // *J. Chem. Eng. Japan*. – 1983. – Vol. 16. – P. 470–475.
141. Nanopore formation in a polyphenylene low-k dielectric / M.S. Silverstein, B.J. Bauer, R.C. Hedden, H.-J. Lee, B.G. Landes // *Polymeric Materials: Science & Engineering*. – 2006. – Vol. 94. – P. 829–830.
142. Stoichiometry and possible mechanism of $\text{SiH}_4 - \text{O}_2$ explosions / J.R. Hartman, J. Famil-Ghirina, M.A. Ring, H.E. O'Neal // *Comb. Flame*. – 1987. – Vol. 68. – P. 43–56.
143. Zachariah, M.R. Theoretical calculation of thermochemistry, energetics, and kinetics of high-temperature SixHyOz reactions / M.R. Zachariah, W. Tsang // *J. Phys. Chem*. – 1995. – Vol. 99. – P. 5308–5318.
144. Gerber, Th. The structure of silica glass / Th. Gerber, B. Himmel. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1986. – Vol. 83. – P. 324–334.
145. Структурное исследование пленок диоксида кремния, осажденных из газовой фазы / А.Г. Носков, Е.Б. Горохов, Г.М. Цейтлин, Т.А. Гаврилова, В.Н. Дроздов, В.И. Зайковский, Г.А. Соколова, С.И. Стенин // *Поверхность*. – 1989. – № 3. – С. 71–78.

146. Shibata M. Deposition rate and phosphorus concentration of phosphosilicate glass films in relation to $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 + \text{PH}_3$ mole fraction / M. Shibata, T. Yoshimi, K. Sugaura // *J. Electrochem. Soc.* – 1975. – Vol. 122, N 1. – P. 157–158.
147. Learn, A.J. Growth of borosilicate and borophosphosilicate films at low pressure and temperature / A.J. Learn, B. Baerg // *Thin Solid Films.* – 1985. – Vol. 130. – P. 103–111.
148. Anderson, G.W. Composition, chemical bonding, and contamination of low temperature SiO_xN_y insulating films / G.W. Anderson, W.A. Schmidt, J. Comas // *J. Electrochem. Soc.* – 1978. – Vol. 125, N 3. – P. 424–430.
149. Роль разветвленно-цепного механизма окисления силана в процессе образования слоев диоксида кремния / В.В. Азатян, Л.Л. Васильева, Л.А. Ненашева, С.Н. Нестерова // *Кинетика и катализ.* – 1987. – Т. 28, № 5. – С. 1068–1073.
150. Taft, E.A. Films from the low temperature oxidation of silane / E.A. Taft // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – Vol. 126, N 10. – P. 1728–1731.
151. Pavelescu, C. An infrared absorption study of LTCVD silicon dioxide / C. Pavelescu, C. Cobianu // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – Vol. 130, N 4. – P. 975–977.
152. Chu, T. L. Films of Silicon Nitride-Silicon Dioxide Mixtures / T. L.Chu, J.R. Szedon, C.H. Lee // *J. Electrochem. Soc.* – 1968. – Vol. 115, N 3. – P. 318–322.
153. Кондратьев, В.Н. Кинетика и механизм газофазных реакций / В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин. – Москва: Наука, 1974. – С. 417.
154. Азатян, В.В. Цепные процессы и нестационарность состояния поверхности / В.В. Азатян // *Успехи химии.* – 1985. – Т. 56, N 1. – С. 33–60.
155. Shintani, A. SiO_2 particulates dispersed in CVD reactor / A. Shintani, K. Suda, M. Maki // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. – Vol. 124, N 11. – P. 1771–1776.
156. Shintani, A. SiO_2 particulates dispersed in CVD reactor / A. Shintani, K. Suda, M. Maki // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – Vol. 127, N 2. – P. 426–429.
157. NIST Chemical Kinetics Database, Windows version 2Q98; National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data, Gaithersburg, MD 20899.
- NIST Standard Reference Database No. 69 – March 2003 Release (<http://webbook.nist.gov>)
158. Мик, Х.Ю. Определение энергии диссоциации силана на основе измерения констант скорости диссоциации и рекомбинации $\text{SiH}_4 = \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ / Х.Ю. Мик, П. Рот, В.Н. Смирнов // *Кинетика и катализ.* – 1994. – Т. 35, № 6. – С. 829–832.
159. Айвазян, Р.Г. Механизм линейного и квадратичного разветвления реакционных цепей и роль радикалов HO_2 при цепном горении SiH_4 с O_2 / Айвазян Р.Г., Синельникова Т.А. // *Кинетика и катализ.* – 1994. – Т. 35, № 1. – С. 22–29.

160. Черныш, В.И. Эмиссионные спектры пламени в диапазоне 400-600 нм при окислении силана и дихлорсилана в области низких давлений / В.И. Черныш, Н.М. Рубцов, Г.И. Цветков // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43, № 4. – С. 485–492.
161. Браун, В.Р. Регистрация радикалов SiH_3 в разреженном пламени силана методом лазерного магнитного резонанса / В.Р. Браун, Л.Н. Красноперов, В.Н. Панфилов // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 260, № 4. – С. 901–903.
162. Application of SiO_2 aerogel film with low dielectric constant to intermetal dielectrics / М.-Н. Jo, J.-К. Hong, Н.-Н. Park, J.-J. Kim, S.-Н. Hyun, S.-Y. Choi // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 308/309. – P. 490–494.
163. Preparation and characterization of porous silica xerogel film for low dielectric application / J.-К. Hong, Н.-S. Yang, М.-Н. Jo, Н.-Н. Park, S.-Y. Choi // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 308/309. – P. 495–500.
164. Дубинин, М.М. Микропористость и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов / М.М. Дубинин // Известия Акад. наук СССР. Сер. Хим. – 1983. – № 3. – С. 487–493.
165. Matsumura, H. Silicon nitride produced by catalytic chemical vapor deposition method / H. Matsumura // J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 66. – P. 3612–3617.
166. Uchiyama, Y. Cat-CVD (hot-wire CVD): how different from PECVD in preparing amorphous silicon / Y.Uchiyama, A.Masuda, H.Matsumura // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 395. – P. 19–26.
167. Matsumura, H. Cat-CVD (hot-wire CVD): how different PE CVD in preparing amorphous silicon / H. Matsumura, H. Umemoto, A. Masuda // J. Non. Cryst. Solid. – 2004. – Vol. 338. – P. 19–26.
168. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
169. Гегузин, Я.У. Физика спекания. – Москва: Наука, 1984. – 360 с.
170. Пинес, Б.Я. Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и др. явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах. / Б.Я. Пинес // УФН. – 1954. – Т. 52, № 4. – С. 501–559.
171. Preifer, P. Ideally irregular surfaces, of dimension greater than two, in theory and practice / P. Preifer, D. Avnir, D. Farin // Surface Science. – 1983. – Vol. 126. – P. 569–572.
172. Avnir, D. Molecular fractal surfaces / D. Avnir, D. Farin, P. Preifer // Nature. – 1984. – Vol. 308. – P. 261–263.
173. Федер, Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 260 с.
174. Witten, T.A. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon / T.A. Witten, Jr., L.M. Sander // Physical Review Letters. – 1981. – Vol. 47, N 19. – P. 1400–1403.

175. Dultsev, F.N. Nondestructive determination of pore size distribution in thin films deposited on solid substrates / F.N. Dultsev, M.R. Baklanov // *EC&SS Letters*. – 1999. – Vol. 4, N 2. – P. 92–94.
176. Sass, C. S. Matrix isolation infrared spectroscopic study of sulfur dioxide-amine complexes / C.S. Sass, B. S. Ault // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88. – P. 432–440.
177. Grundnes, J. Solvent effects on strong charge-transfer complexes. I. Trimethylamine and sulfur dioxide in gas and in heptane / J. Grundnes, S. Christian // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. 90. – P. 2239–2245.
178. Карпушин, А.А. О механизме адсорбции SO₂ на рецепторных центрах, встроенных в пористые пленки SiO₂ / А.А. Карпушин, А.Н. Сорокин // *Журн. структур. химии*. – 1993. – Т. 34, № 6. – С. 131–134.
179. Comparison of electronic structure, stereochemistry, and coordinate bonds between Ni(0)-SO₂ complexes and nonmetal SO₂ complexes. An MO study / S. Sakaki, H. Sato, Y. Imai, K. Morokuma, K. Ohkubo // *Inorg. Chem.* – 1985. – Vol. 24, N 26. – P. 4538–4544.
180. Дульцев, Ф.Н. Структура адсорбционного комплекса: моделирование и эксперимент / Ф.Н. Дульцев // *Журн. структур. химии*. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 575–577.
181. Дульцев, Ф.Н. Взаимодействие рецептор-агент в системе SO₂- третичный амин / Ф.Н. Дульцев, Л.Л. Васильева, С.М. Репинский, В.Н. Кручинин // *Журнал физической химии*. – 1997. – Т. 71, № 3. – С. 521–525.
182. Sanchez C. Chemical modification of alkoxide precursors / C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau C. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1988. – Vol. 100. – P. 65-76.
183. Endres, H.E. Optimization of the geometry of gas-sensitive. interdigital capacitors / H.E. Endres, S. Drost // *Sens. Actuators B*. – 1991. – Vol. 4. – P. 95–98.
184. Yoshino, H. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses / H. Yoshino, K. Kamya, H. Nasu // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1990. – Vol. 126. – P. 68–78.
185. Адсорбция и адсорбенты / Т.Н. Бурушкина, В.В. Стрелко, Л.А. Шурупова, Б.Л. Аветисянц // *Республиканский межведомственный сборник*. – Вып. 1. – Киев, 1972. – С. 94-98.
186. Hutter, F. Gas-sensitive layers based on modified silicates / F. Hutter, K.H. Haas, H. Schmidt // *Proc. 2nd Int. Meet. on Chemical Sensor*. – Bordeaux, 1986. – P. 443.
187. Литтл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.– М.: Мир, 1969. – 514 с.
188. Lin, J. Thin-film gas sensors with organically modified silicates for the measurement of SO₂ / J. Lin, B. Moeller, E. Obermeier // *Sens. Actuators B*. – 1991. – Vol. 5. – P. 219–221.

189. Structure of the trimethylamine-sulfur dioxide complex / J. Oh, M.S. La Barge, J. Matos [et al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113, N 13. – P. 4732–4738.
190. Франк-Каменецкий, Д.Ф. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. – С. 132.
191. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass / F. D’Orazio, S. Bhattacharja, W.P. Halperin, K. Eguchi, T. Mizusaki // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 42. – P. 9810–9818.
192. MacElroy, J.M.D. Transport of an adsorbing vapour in a model silica system / J.M.D. MacElroy, K. Raghavan // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* - 1991. - Vol. 87, No. 13. – P. 1971–1987.
193. Notzel, R. Direct synthesis of semiconductor quantum wires by molecular-beam epitaxy on (311) surfaces / R. Notzel, L. Daweritz, K. Ploog // *J. Cryst. Growth.* – 1991. – Vol. 115, N 1/4. – P. 318–321.
194. Tokizaki, T. Linear and nonlinear optical properties of CdSe microcrystallites in glasses / T. Tokizaki, H. Akiyama, M. Takaya, A. Nakamura // *J. Cryst. Growth.* – 1992. – Vol. 117, N 1/4. – P. 603–607.
195. Zimin, E.G. Nonlinear optical materials for optoelectronics and integrated optics / E.G. Zimin // *Mater. Sci. Eng. B.* – 1991. – Vol. 9, N 5. – P. 405–412.
196. Nogami, M. Preparation and quantum size effect of CuBr microcrystal doped glasses by the sol-gel process / M. Nogami, Y.-Q. Zhu, K. Nagasaka // *J. Cryst. Solids.* – 1991. – Vol. 134. – N 1/. – P. 71–76.
197. Lifshitz, E. Nanometer-sized particles of lead iodide embedded in silica films / E. Lifshitz, M. Yassen, L. Bykov // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 1459–1463.
198. Kang, X. Semiconductor particles formed at monolayer surfaces / X. Kang, S. Xu, J. H. Fendler // *Langmuir* . – 1991. – Vol. 7. – P. 520–524 .
199. Zylberajch, C. 2D Monomolecular inorganic semiconductors inserted in a Langmuir-Blodgett matrix / C. Zylberajch, A. Ruaudel-Teixier, A. Barraud // *Synthetic Metals.* – 1988. – Vol. 27. – P. 609–614.
200. Kotov, N.A. Monoparticulate layer and Langmuir-Blodgett-type multiparticulate layers of size-quantized cadmium sulfide clusters: a colloid-chemical approach to superlattice construction / N.A. Kotov, F.C. Meldrum, C. Wu, J.H. Fendler // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 2735–2738.
201. Kang, X. Ultrasmall magnetic particles in Langmuir-Blodgett films / X. Kang, S. Xu, J.H. Fendler // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94. – P. 2573–2581.

202. Аззам, Р. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. Аззам, Н. Башара. – М.: Мир, 1981. – 584 с.
203. Brus, L.E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites / L.E. Brus // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 79, N 11. – P. 5566–5571.
203. Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory / L. Brus // *J. Phys. Chem.* – 1986 – Vol. 90, N 12. – P. 2555–2560.
204. Brus, L.E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state / L.E. Brus // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 80, N 9. – P. 4403–4409.
205. Lippens, P.E. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites / P.E. Lippens, M. Lannoo // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 39, N 15. – P. 10935–10942.
206. Choin, K.M. Amorphous polysilsesquioxanes as a confinement matrix for quantum-sized particle growth. Size analysis and quantum size effect of CdS particles grown in porous polysilsesquioxanes / K. M. Choi, K.J. Shea // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 3207–3214.
207. Wang, Y. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters / Y. Wang, N. Herron // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 42, N 11. – P. 7253–7255.
208. Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the 15 to 50 Å size range: Evolution from molecular to bulk semiconducting properties / R. Rossetti, R. Hull, J.M. Gibson, L.E. Brus // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 82, N 1. – P. 552–559.
209. Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters / M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rothberg, P.J. Carroll, T.M. Jedju, M.L. Steigerwald, L.E. Brus // *Physical Review Letters.* – 1990. – Vol. 65, N 13. – P. 1623–1626.
210. Dultsev, F.N. Determination of structure and shape of nanoclusters obtained in sulphidation of Langmuir-Blodgett layers / F.N. Dultsev, L.L. Sveshnikova // *Thin Solid Films.* – 1998. – Vol. 322. – P. 303–307.
211. Ekimov, A.I. Quantum size effect in semiconductor microcrystals / A.I. Ekimov, Al.L. fros, A.A. Onishchenko // *Solid State Comm.* – 1985. – Vol. 56, N 11. – P. 921–924.
212. Donor-like exciton in zero-dimension semiconductor structures / A. I. Ekimov, Al. L. Efros, M. G. Ivanov, A. A. Onishchenko, S. K. Shumilov // *Solid State Comm.* – 1989. – Vol. 69, N 5. – P. 565–568.
213. Size quantization effects in cadmium sulfide layers formed by a Langmuir-Blodgett technique / E. S. Smotkin, C. Lee, A. J. Bard, A. Champion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 152, N 2/3. – P. 265–268.

214. Эфрос, А.Л. Физика и геометрия беспорядка. – М.: Наука, 1982. – 268 с.
215. X-ray photoelectron spectroscopy of non-stoichiometric lead sulfide monolayers in stearic and Langmuir-Blodgett films / X. Peng, Q. Wei, Y. Jiang, X. Chai, T. Li, J. Shen // *Thin Solid Films*. – 1992. – Vol. 210/211, N 1/2. – P. 401–403.
216. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физ. мат. лит., 1961. – 863 с.
217. Structure and properties of vanadium oxide – zirconia catalysts for propane oxidative dehydrogenation / A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A. T. Bell // *J. Catal.* – 1998. – Vol. 177. – P. 343–351.
218. *In Situ* spectroscopic investigation of molecular structures of highly dispersed vanadium oxide on silica under various conditions // X. Gao, S.R. Bare, B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 10842–10852.
219. Spectroscopic characterization of electron-beam evaporated V₂O₅ thin films / C.V. Ramana, O.M. Hussain, B.S. Naidu, P.J. Reddy // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 305. – P. 219–226.
220. Krishna, M. G. X-ray photoelectron spectroscopy and spectral transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films / M. G. Krishna, Y. Debaugé, A.K. Bhattacharya // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 312. – P. 116–122.
221. Power Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1990, Card 9-387.
222. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films / M. Bennoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna, E.L. Amesiane // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 265. – P. 22–28.
223. Ligand-receptor interactions directly measured with the surface force apparatus / Helm C. A., Scmitt F. J., Israelachvili J. N., Knoll W. // *Macromol Symp*. – 1991. – Vol. 46. – P. 103–111.
224. Florin, E.-L. Adhesion forces between individual ligand-receptor pairs / E.-L. Florin, V.T. Moy, H.E. Gaub // *Science*. – 1994. – Vol. 264. – P. 415–417.
225. Lee, G. U. Sensing discrete streptavidin-biotin interactions with atomic force microscopy / G.U. Lee, D.A. Kidwell, R.J. Colton // *Langmuir*. – 1994. – Vol. 10. – P. 354–357.
226. Boland, T. Direct measurement of hydrogen bonding in DNA nucleotide bases by atomic force microscopy / T. Boland, B.D. Ratner // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* – 1995. – Vol. 92. – P. 5297–5301.
227. Specific antigen/antibody interactions measured by force microscopy / U. Dammer, M. Hegner, D. Anselmetti, P. Wagner, M. Dreier, W. Huber, H. J. Güntherodt // *Biophys. J.* – 1996. – Vol. 70. – P. 2437–2441.

228. Binding strength between cell adhesion proteoglycans measured by atomic force microscopy / U. Dammer, O. Popsecu, P. Wagner, D. Anselmetti, H.-J. Guntherodt, G.M. Misevic // *Science*. – 1995. – Vol. 267. – P. 1173–1175.
229. Фукс, Н.А. Механика аэрозолей. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1955. – С. 259–313.
230. Scnitzer, M. J. Kinesin hydrolyses one ATP per 8-nm step / M.J. Scnitzer, S.M. Block // *Nature*. – 1997. – Vol. 388. – P. 386–390.
231. Dultsev, F.N. “Hearing” bond breakage measurement of bond rupture forces using a quartz crystal microbalance / F. N. Dultsev, V. P. Ostanin, D. Klenerman // *Langmuir*, – 2000. – Vol. 16. – P. 5036–5040.
232. Direct and quantitative detection of bacteriophage by “hearing” surface detachment using a quartz crystal microbalance / F. N. Dultsev, R. E. Speight, M. T. Fiorini, J. M. Blackburn, C. Abell, V. P. Ostanin, D. Klenerman // *Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 73. – P. 3935–3939.
233. Direct and sensitive detection of a human virus by rupture event scanning / M. A. Cooper, F. N. Dultsev, T. Minson, V. P. Ostanin, C. Abell, D. Klenerman // *Nature Biotechnology*. – 2001. – Vol. 19, N 9. – P. 833–837.
234. Nomura, T. Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids / T. Nomura, M. Okuhara // *Anal. Chim. Acta.* – 1982. – Vol. 142. – P. 281–284.
235. Buttry, D. A. *Electroanalytical Chemistry*; ed. Bard A. J. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1991. – Vol. 17. – P. 1–86.
236. Kanazawa, K. K. The quartz resonator. Electrochemical applications / K.K. Kanazawa, O.R. Melroy // *IBM J. Res. Dev.* – 1993. – Vol. 37. – P. 157–171.
237. Ebersole, R. C. Amplified mass immunosorbent assay with a quartz crystal microbalance / R.C. Ebersole, M.D. Ward // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 110. – P. 8623–8628.
238. Okahata, Y. Absorption behaviors of surfactant molecules on a lipid-coated quartz-crystal microbalance. An alternative to eye-irritant tests / Y. Okahata, H. Ebato // *Anal. Chem.* – 1991. – Vol. 63. – P. 203–207.
239. Using dynamic spectroscopy to explore energy landscapes of receptor-ligand bonds / R. Merkel, P. Nassoy, A. Leung, K. Ritchie, E. Evans // *Nature*. – 1999. – Vol. 397. – P. 50–53.
240. Ward, M. D. In situ interfacial mass detection with piezoelectric transducers / M.D. Ward, D.A. Buttry // *Science*. – 1990. – Vol. 249. – P. 1000–1007.
241. Dybwad, G. L. A sensitive new method for the determination of adhesive bonding between a particle and a substrate / G.L. Dybwad // *J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 58. – P. 2789–2790.

242. Borovsky, B. Scanning tunneling microscope measurements of the amplitude of vibration of quartz crystal oscillator / B. Borovsky, B.L. Mason, J. Krim // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88. – P. 4017–4021.
243. Kanazava, K.K. Mechanical behaviour of films on the quartz microbalance / K. K. Kanazava // *Faraday Discuss.* – 1997. – Vol. 107. – P. 77–90.
244. Chang, K.-C. Influence of direction and type of applied force on the detachment of macromolecular-bond particles from surfaces / K.-C. Chang, D. A. Hammer // *Langmuir.* – 1996. - Vol. 12, N. 9. – P. 2271–2282.
245. The reaction-limited kinetics of membrane-to-surface adhesion and detachment / M. Dembo, D.C. Torney, K. Saxman, D.A. Hammer // *Proc. R. Soc. London, Ser. B.* – 1988. – Vol. 234. – P. 55–83.
246. Berkowitz, S.A. Mass, length, composition and structure of the filamentous bacterial virus fd. / S.A. Berkowitz, L.A. Day // *J. Mol. Biol.* – 1976. – Vol. 102. – P. 531–547.
247. Minson A.C. An analysis of the biological properties of monoclonal antibodies against glycoprotein D of herpes simplex virus and identification of amino acid substitutions that confer resistance to neutralization / A.C. Minson [et al.] // *J. Gen. Virol.* – 1986. – Vol. 67. – P. 1001–1013.
248. Karisson, R. Experimental design for the kinetic analysis of protein-protein interactions with surface plasmon resonance biosensors / R. Karisson, A. Falt // *J. Immunol. Methods.* – 1997. – Vol. 200. – P. 121–133.
249. Dultsev, F.N. IR spectroscopic study of SO₂ adsorption on polysiloxane layers containing tertiary amino groups / F.N. Dultsev, L.L. Vasilyeva, A.H. Milehin // *Thin Solid Films.* – 1995. – Vol. 261. – P. 296–298.
250. Васильева, Л. Л. ИК спектроскопическое исследование адсорбции SO₂ на полисилоксановых слоях содержащих третичные аминогруппы / Л.Л. Васильева, Ф.Н. Дульцев, А.Х. Милехин // *Журн. структур. химии.* – 1996. – Т. 37. – С. 164–167.
251. Bahadur, H. Physical acoustics: principles and methods; Vol. 16 / H. Bahadur, R. Parshad // Ed.: Mason W.P., Thurston R.N. – New York: Academic Press, 1982. – P. 37–171.
252. Дункен, Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел // Х. Дункен, В. Лыгин. – Москва: Мир, 1980. – 288 с.
253. Hillier, A.C. Scanning electrochemical mass sensitivity mapping of quartz crystal microbalance in liquid media / A.C. Hillier, M.D. Ward // *Anal. Chem.* – 1992. – Vol. 64. – P. 2539–2554.

254. Chemical Applications of Spectroscopy. Vol. IX / A.B.F. Duncan, W. Gordy, R.N. Jones, F.A. Matsen, C. Sandorfy, W. West. – New York: Interscience Publishers, Inc., 1956. – P. 445.
255. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximation and parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4907.
256. Инграм, Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 346 с.
257. Perkins, M.J. Spin trapping / M.J. Perkins // *Advances Phys.Org.Chem.* – 1981. – Vol. 17. - N 1. – P. 1–64.
258. Влияние рН на спектры ЭПР радикальных аддуктов новой спиновой ловушки 1,2,2,5,5-пентаметил-3-имидазолин-3-оксида / Г.И. Скубневская, Г.Г. Дульцева, Г.И. Щукин, Л.Б. Володарский // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1987. – № 2. – С. 312–317.
259. Новые спиновые ловушки. Дигидропиразин-1,4-диоксиды – циклические сопряженные динитроны и α -фенилнитроны с функциональными группами / Г.Г. Дульцева, Г.И. Скубневская, Л.Б. Володарский [и др.] // *Изв. Сиб. Отд. Акад. Наук СССР. Сер. хим. наук.* – 1989. - № 2. – С. 312–317.
260. The derivatives of dihydropyrazine-1,4-dioxide, 3-imidazoline-3-oxide, and α -phenylnitrones with functional groups as new spin traps in solution and in the gas phase / G.G. Dultseva, G.I. Skubnevskaya, L.B. Volodarsky, A.Ya. Tikhonov, D.G. Mazhukin // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – P. 17523–17527.
261. Wolkenstein, T. Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption. –New York: Consultants, 1991. – P. 35–182.
262. Гордон, А. Спутник химика /А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – С. 200–234.
263. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – С. 21–24.
264. Изменение свойств дегидроксилированной поверхности слоев SiO₂ при адсорбции и изменении температуры от 20 до 400°C / М.Р. Бакланов, Ф.Н. Дульцев, С.М. Репинский, В.Н. Кручинин, Е.Р. Чернаков // *Поверхность.* – 1991. – № 11. – С. 68–73.
265. Оптические постоянные атомарно-чистой поверхности германия и кремния / Ю.Б. Алгазин, Ю.А. Блюмкина, Н.И. Гребнев, К.К. Свиташев, Л.В. Семенов, Т.М. Яблонцева // *Оптика и спектроскопия.* – 1978. – Т. 45. – С. 330–339.
266. Механическая стабильность пиролитических пленок двуокиси кремния / Е.Б. Горохов, А.Г. Носков, Г.А. Соколова, С.И. Стенин, Е.М. Труханов // *Поверхность.* – 1982. – № 12. – С. 25–33.

267. Blech, I. Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films / I. Blech, U. Cohen // *J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol. 53, N 6. – P. 4202–4207.
268. Shintani, A. Temperature dependence of stresses in chemical vapor deposited vitreous films / A. Shintani, Sh. Sigoki, H. Nakashima // *J. Appl. Phys.* 1980. – Vol. 51, N 8. – P. 4197–4205.
269. Gerber, Th. Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Struktur von glasigen und amorphem SiO_2 / Th. Gerber, B. Himmel // *Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock. Naturwiss. R.* – 1987. – Vol. 36, N 1. – P. 14–26.
270. Phase transitions in vitreous and amorphous SiO_2 / Th. Gerber, B. Himmel, H. Lorent, D. Stachel // *Cryst. Res. Technol.* – 1988. – Vol. 23, N 10/11. – P. 1293–1302.
271. Боресков, Г.К. Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды / Г.К. Боресков // *Кинетика и катализ.* – 1980. – Т. 21, № 1. – С. 5–16.
272. Киселев, В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. – М.: Наука, 1970. – 400 с.
273. Дульцев, Ф.Н. Использование адсорбционной порометрии в исследовании пористой структуры тонких слоев / Ф.Н. Дульцев // *Журн. структур. химии.* – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 693–700.
274. Dultsev, F.N. The role of Laplace pressure in the formation of the structure of thin layers based on silicon dioxide / F.N. Dultsev, I.P. Mikhailovskii // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253. – P. 3181–3183.
275. Dultsev, F.N. The effect of catalyzing additives on sol-gel process of formation and on the properties of modified polysiloxane layers / F.N. Dultsev, L.L. Vasilyeva // *Thin Solid Films.* – 1999. – Vol. 353. – P. 108–112.
276. Dultsev, F.N. Formation of nanoclusters during the interaction of H_2S with cadmium, zinc and copper behenates / F.N. Dultsev, L.L. Sveshnikova // *Thin Solid Films.* – 1996. – Vol. 288. – P. 103–107.
277. Дульцев, Ф.Н. Определение структуры и формы нанокластеров, полученных при сульфидировании слоев Ленгмюра-Блоджетт / Ф.Н. Дульцев, Л.Л. Свешникова // *Журн. структур. химии.* – 1997. – Т. 38, № 4. – С. 803–808.
278. Structural and optical properties of vanadium pentoxide sol-gel films / F.N. Dultsev, L.L. Vasilyeva, S.M. Maroshina, L.D. Pokrovsky // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 510. – P. 255–259.
279. Dultsev, F.N. Infrared spectroscopic investigation and semi-empirical modeling of the structure of an adsorption complex formed with a nitroxide radical with functional groups / F.N. Dultsev // *Thin Solid Films.* – 2007. – Vol. 515. – P. 4070–4073.

280. Dultsev, F.N. The use of the substituted imidazoline radical as a receptor for sulphur dioxide gas sensor / F.N. Dultsev, L.L. Sveshnikova // *Sens. Actuators B.* – 2007. – Vol. 120. – P. 434–438.