

08;12

Применение устройств на объемных и поверхностных акустических волнах для исследования структурных особенностей скелетонизированных пленок Лэнгмюра–Блоджетт

© В.В. Филиппов, Ф.М. Северин, Г.К. Жавнерко

Институт физики им.Б.И.Степанова, АН Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 18 августа 1995 г.)

Пленки Лэнгмюра–Блоджетт на основе 1,3-дикетонатов металлов изучались микробалансным и ПАВ методами, а также с использованием эллипсометрии. Показано, что такие параллельные исследования позволяют кроме измерений поверхностной плотности и сопротивления пленок интегрально оценивать их упругие свойства. Установлено, что скелетонизация приводит к увеличению их структурной жесткости и объемной плотности.

Введение

Влияние малых изменений массовой поверхностной нагрузки на резонансную частоту кристаллических резонаторов (микробалансный (МБ) метод) широко используется для измерения массы тонких слоев и пленок [1,2]. Еще в большей степени к состоянию поверхности чувствительны поверхностные акустические волны (ПАВ), что предопределило перспективы их применения в газовых сенсорах [3]. В этих устройствах линия задержки на ПАВ включается в цепь обратной связи усилителя, что позволяет фиксировать и исследовать процессы, сопровождающиеся уходом частоты генерации в несколько герц (ПАВ метод).

Чувствительность к нагрузке поверхности устройств на объемных (кристаллический резонатор) и поверхностных волнах была использована для исследования пленок Лэнгмюра–Блоджетт (ЛБ пленок) [4,5]. Оба метода фиксируют высокую воспроизводимость процесса послойного нанесения мультислойных ЛБ пленок. При этом уход частоты линейно зависит от числа монослоев. Однако в ПАВ методе эта зависимость может нарушаться из-за проводимости пленок. Отклонения от линейной зависимости, обнаруженные в [4,5], позволили определить сопротивление сверхтонких монослоев ряда ЛБ пленок.

Необходимость учета кроме массовой также и упругой нагрузки была показана в работах [6,7]. В [8] путем нанесения пленок на четыре различных подложки измерялись плотность и две упругие константы изотропной пленки. Затем анализировались изменения этих величин за счет адсорбции водорода. Для сильно анизотропных пленок, каковыми являются пленки ЛБ, количество упругих постоянных возрастает. Поэтому для исследования особенностей структурных изменений ЛБ пленок удобнее характеризовать их упругие свойства интегральным образом [6]. Такой подход реализуется и в настоящей

работе. В ней анализируются новые возможности МБ и ПАВ методов для характеристики ЛБ пленок. Исследованы особенности металлосодержащих мультислойных одно- и двухкомпонентных ЛБ пленок хелатных комплексов 1,3-дикетонатов, а также их изменения после температурной скелетонизации (удаления летучей компоненты при прогреве в вакууме). МБ и ПАВ методы позволили зафиксировать структурные превращения исследуемых пленок. Такие исследования, дополненные эллипсометрическими измерениями толщины пленок, оказались более информативными, чем просто наблюдаемые при скелетонизации изменения эллипсометрических углов [9].

Теоретическая часть

Нанесение тонкого слоя на поверхность пластины объемного резонатора приводит к уменьшению резонансной частоты колебаний f_{0v} . Сдвиг частоты резонансных колебаний Δf_v зависит, в частности, от плотности материала слоя, площади резонатора, покрытой слоем, и толщины слоя. Чтобы исключить влияние возможных погрешностей, связанных с определением площади и толщины слоя, воспользуемся поверхностной плотностью слоя ρ_S . Тогда уравнение для сдвига частоты Δf [10] можно записать в виде

$$\Delta f_v = -C f_{0v}^2 N \rho_S, \quad (1)$$

где N — число слоев.

Постоянная C зависит от акустических свойств резонатора; в нашем случае AT -среза кварцевого резонатора $C = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ Гц}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2$ [4,11]. Если известны площадь резонатора S , покрытая пленкой, и толщина монослоя h , то могут быть определены масса выделенной пленки $m = N \rho_S S$ и ее объемная плотность $\rho = \rho_S / h$.

В ПАВ методе сдвиг Δf_S частоты генерации f_{0S} связан с поверхностной плотностью монослоя тем же уравнением (1), но с иной численной константой. Для

ST-среза кварца [11]

$$\Delta f_S = -K_1 f_{0S}^2 N \rho_S, \quad K_1 = 1.29 \cdot 10^{-6} \text{ Гц}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2. \quad (2)$$

Однако рассчитанные на основании измерений по уравнениям (1), (2) значения поверхностной плотности монослоя исследованных в работе ЛБ пленок 1.3-дикетонатов Co^{2+} оказались различными. Такой эффект ранее не наблюдался.

Линейная зависимость сдвига частоты от числа нанесенных монослоев в МБ и ПАВ методах исключала проводимость пленок как возможную причину различия значений, полученных этими двумя методами. Нетрудно однако видеть, что причины, приводящие к сдвигу частоты в МБ и ПАВ методах, неидентичны, несмотря на внешнее совпадение записанных в виде выражений (1) и (2), широко используемых в расчетах. Например, если на кристаллический резонатор нанести пленку материала, из которого сделан и сам резонатор, то по-прежнему будет наблюдаться сдвиг резонансной частоты колебаний из-за увеличения его толщины. В ПАВ методе увеличение толщины подложки за счет идентичного ей слоя не играет роли, если пренебречь эффектами второго порядка, не учитываемыми при выводе уравнения (2). По существу изменение скорости ПАВ, которое приводит к сдвигу частоты генерации в ПАВ методе, определяется различием акустических свойств слоя и подложки. И только в тех случаях, когда это различие настолько значительно, что можно пренебречь акустическими свойствами слоя, уравнение для сдвига частоты в ПАВ методе сводится к простому выражению (2). Обычно этим приближением и ограничиваются [4,5,12]. Таким образом, в МБ методе сдвиг резонансной частоты колебаний обусловлен массовой нагрузкой резонатора, тогда как в ПАВ методе уход частоты генерации может быть обусловлен двумя причинами: массовой нагрузкой и вкладом упругих свойств тонкого слоя. Третья причина, связанная с проводимостью пленок, здесь не рассматривается, поскольку исследованные нами пленки были непроводящими. С учетом этого обстоятельства вместо (2) воспользуемся более общим уравнением [11], записав его в виде

$$\Delta f_S = -K_1 f_{0S}^2 N \rho_S (1 - E), \quad (3)$$

$$E = \frac{K_2}{K_1} \frac{4C_{44}(C_{11} - C_{44})}{\rho V_R^2 C_{11}}, \quad (4)$$

где ρ — объемная плотность пленки; K_2 — еще одна постоянная, характеризующая рэлеевские ПАВ в звукопроводе; V_R — скорость ПАВ; C_{11} , C_{44} — упругие модули пленки, которая предполагается изотропной.

Для ST-среза кварца, используя числовые данные [11], имеем: $4K_2/V_R^2 K_1 = 0.123 \cdot 10^{-6} \text{ с}^2 \cdot \text{м}^{-2}$. Измеряя сдвиг частоты при нанесении пленки на резонатор и на ПАВ звукопровод соответственно,

можно определить поверхностную плотность пленки ρ_S и относительную характеристику упругих свойств пленки (параметр E)

$$E = 1 - \frac{\Delta f_S}{\Delta f_v} \frac{C f_{0v}^2}{K_1 f_{0S}^2}. \quad (5)$$

Таким образом, параллельные измерения на объемных и поверхностных волнах позволяют оценивать относительный упругий вклад тонких пленок и его изменение при структурных и других модификациях пленки. Ниже мы используем его при анализе результатов скелетонизации ЛБ пленок 1.3-дикетонатов.

Приготовление пленок и измерения

В качестве исходного материала при формировании ЛБ пленок была использована 5-[(4-стеариламинофенил)малонил]бензол-1.3-дикарбоновая кислота (ДС), а в качестве термоудаляемых добавок — цетиламин и цетиловый спирт. ДС очищалась жидкостной хроматографией на колонке с нейтральным силикагелем (Silicagel L40/100) с использованием ацетона в качестве элюэнта. Для приготовления субфазы при формировании пленок по технологии ЛБ применялся бидистиллят или водные растворы солей CoBr_2 , NiBr_2 и CdCl_2 ($5 \cdot 10^{-4}$ М).

Формирование мономолекулярных пленок проводилось на двухванновой установке с автоматическим контролем поверхностного натяжения и площади водной поверхности. Установка позволяла наносить пленки одновременно на поверхность кварцевых резонаторов типа РК-171 с удаленным корпусом и на рабочую поверхность измерительного канала ПАВ линии задержки.

Для эллипсометрических измерений ЛБ пленки выделялись на гидрофобные кварцевые подложки (плавленый кварц марки КУ), которые предварительно активировались кипячением в толуоле и подвергались гидрофилизации путем обработки в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 1 : 1$ ($T = 340\text{--}345$ К) в течение 30 мин с последующей нейтрализацией раствором NaOH $2.5 \cdot 10^{-3}$, тщательно промывались водой и сушились в эксикаторе. Процедура гидрофобизации заключалась в обработке пластин в течение 10 мин раствором октадецилтрихлорсилана в гептадекане $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Толщина формируемых ЛБ пленок определялась методом отражательной эллипсометрии [13] с использованием стандартного эллипсометра ЛЭФ-3М ($\lambda = 6328$ Å). В расчетах комплексного показателя преломления и толщины пленки использовалась модель пленки на подложке с переходным слоем. Он измерялся независимо до нанесения пленки на подложку.

В процессе измерений кварцевый резонатор включался в электрическую цепь, обеспечивающую его

возбуждение на резонансной частоте $f_{0v} = 12.9$ МГц. ПАВ линия задержки имела на одной поверхности две параллельные системы излучающих и приемных встречно-штыревых преобразователей с апертурой 2 мм. Охваченные усиливающей обратной связью ($K_{yc} > 28$ дБ), они образовывали два независимых ПАВ генератора с $f_{0S} \sim 78.8$ МГц, один из которых служил измерительным каналом, а другой — опорным. Для компенсации температурной нестабильности регистрировалась разностная частота обоих каналов, полученная с помощью кольцевого смесителя. Информация с частотомера в цифровом виде автоматически вводилась в компьютер для накопления и последующей обработки данных.

Обсуждение результатов

Измеренные значения сдвигов частоты в МБ и ПАВ методах представлены в табл. 1. После скелетонизации за счет ухода термоудаляемой компоненты пленка становилась более легкой, чем и обусловлен положительный сдвиг частоты генерации. Как следует из табл. 1, скелетонизации ЛБ пленок, содержащих цетиламин, сопровождается незначительным ростом резонансной частоты и, как следствие, небольшим уходом массы вещества. Действительно, изменение поверхностной плотности для нее составило всего лишь 0.4% (табл. 2). Но значительно, более чем в пять раз, увеличилась величина E , характеризующая относительные упругие свойства пленки. Это заставляет предполагать улучшение структурного совершенства ЛБ пленки, содержавшей цетиламин, в результате скелетонизации.

В то же время ЛБ пленки с цетиловым спиртом уже до скелетонизации характеризуются в два раза более высоким значением величины E (табл. 2), чем ЛБ пленки с цетиламином. Однако после скелетонизации у них наблюдается весьма значительное уменьшение поверхностной плотности — 36% (табл. 2), тогда как величина E возрастает гораздо в меньшей степени. Казалось бы, что такое большое изменение поверхностной плотности должно сопровождаться образо-

Таблица 1. Сдвиг частоты Со-содержащих пленок 1.3-дикетоната с различными термоудаляемыми компонентами до и после скелетонизации

Термоударная компонента (количество монослоев)	Δf , Гц			
	после нанесения		после скелетонизации	
	МБ	ПАВ	МБ	ПАВ
Цетиламин (14)	-14870	-2300	+81	+230
Цетиловый спирт (13)	-17959	-28000	+902	+11300

ванием пористой пленки, упругие свойства которой много хуже, чем исходной. Однако, как видно из табл. 2, этого не происходит.

Отсюда можно сделать вывод, что значительный уход массы пленки при скелетонизации отражает уменьшение ее толщины, а не рост пористости. Для проверки этого вывода были проведены эллипсометрические измерения толщины пленок с цетиламином и цетиловым спиртом до и после скелетонизации. Полученные значения приведены в табл. 2. Как видим, толщина обоих типов пленок после скелетонизации уменьшается. Но если для ЛБ пленки с цетиламином это уменьшение составляет 17%, то для ЛБ пленки с цетиловым спиртом оно превышает 39%. Таким образом, скелетонизация действительно сопровождается уменьшением толщины ЛБ пленок, что неявно отражается в росте значений величины E .

Зная уменьшение поверхностной плотности пленок и изменение их толщины, можно найти изменение их объемной плотности ρ . Нетрудно показать, что

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1 - p_p}{1 - p_h}. \quad (6)$$

Здесь ρ, ρ_0 — объемная плотность пленки до и после скелетонизации; p_p, p_h — относительная доля изменения поверхностной плотности и толщины соответственно. Для ЛБ пленки с цетиламином $\rho/\rho_0 = 1.023$, тогда как для ЛБ пленки с цетиловым спиртом $\rho/\rho_0 = 1.056$. Таким образом, в обоих случаях скелетонизация приводит к увеличению объемной плотности пленок.

Измерение упругих модулей тонких пленок представляет собой довольно сложную задачу. Впервые это было сделано в [14,15] с использованием бриллюэновского рассеяния света для ЛБ пленок арахидата кадмия. Судя по упругим модулям, для них характерна гексагональная структура. Используя полученные в [14,15] значения $C_{44} < 4.0 \cdot 10^8$ н/м и $C_{11} \approx 1.1 \cdot 10^{10}$ н/м и принимая значение плотности ρ равным $1.35 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, для ЛБ пленки арахидата кадмия получим $E = 0.11$. Если использовать вместо C_{11} упругий модуль C_{33} , найдем $E = 0.058$. Как видим, эти значения величины E находятся в хорошем соответствии со значениями, которые получаются для ЛБ пленок 1.3-дикетоната Co^{2+} .

Необычная особенность упругих свойств ЛБ пленок арахидата кадмия заключается в чрезвычайно низком отношении модуля сдвига к модулю сжатия ($C_{44}/C_{11} \sim 10^{-2}$). Это связано с высокой степенью молекулярной ориентации в монослоях, предполагающей и высокую степень анизотропии. Корреляция значений величины E исследованных нами пленок и ЛБ пленки арахидата кадмия дает основания считать, что чрезвычайно низкое отношение модулей C_{44} и C_{11} характерно и для ЛБ пленок 1.3-дикетонатов Co^{2+} .

Таблица 2. Поверхностная плотность монослоя ρ_S , относительный вклад упругих свойств E и толщина h Y -монослоя ЛБ пленок Со-содержащих пленок 1.3-дикетоната до и после скелетонизации

Термоударная компонента	До скелетонизации			После скелетонизации		
	ρ_S^*	E	$h, \text{Å}$	ρ_S^*	E	$h, \text{Å}$
Цетиламин	2.195	0.015	47.3	2.102	0.078	39.2
Цетиловый спирт	2.640	0.030	52.8	1.690	0.100	32.0

* Значения $\rho_S \cdot 10^6$ (кг/м²).

Заключение

Параллельное исследование тонких пленок, нанесенных на резонатор объемных волн и ПАВ линию задержки, позволяет расширить возможности обоих методов. Кроме измерения поверхностной плотности и сопротивления тонких пленок оказалось возможным интегральным образом оценивать упругие свойства пленок. Такие измерения выполнены для кобальт-содержащих двухкомпонентных ЛБ пленок 1.3-дикетонатов с цетиламином и с цетиловым спиртом в качестве термоудаляемых компонентов. Как исходные, так и скелетонизированные пленки имеют отличное от нуля значение относительного параметра, характеризующего упругий вклад ЛБ пленки. Это говорит о жесткости структуры ЛБ пленки, приближающей ее к твердотельной. Показано, что скелетонизация ЛБ пленок на основе 1.3-дикетонатов Co^{2+} с цетиламином или цетиловым спиртом не сопровождается образованием высокопористых пленок. Наоборот, происходит увеличение относительного упругого параметра пленок и их объемной плотности, что говорит об "ужестчении" структуры пленок.

Работа была выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Беларуси.

Список литературы

- [1] Warner A.W., Stockbridge C.D. Vacuum Microbalance techniques. New York: Plenum Press, 1963. Vol. 3. 215 p.
- [2] King W.H. // Anal. Chem. 1964. Vol. 36. N 9. P. 1735–1739.
- [3] D'Amico A., Verona E. // Sensors and Actuators. 1989. Vol. 17. N 1–2. P. 55–66.
- [4] Roberts G.G., Holcroft B., Ross J. et al. // British Polym. J. 1987. Vol. 19. P. 401–407.
- [5] Roberts G.G., Holcroft B., Barrand A. et al. // Thin Solid Films. 1988. Vol. 160. P. 445–452.
- [6] Filippov V.V., Severin F.M., Zhavnerko G.K. et al. // Intern. Symp. on Surface Waves in Solids and Layered Structures and National Conf. on Acoustoelectronics. Moscow; St.Petersburg, 1994. Paper 71.
- [7] Анисимкин В.И., Котелянский И.М., Верарди П. и др. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 2. С. 428–435.
- [8] Анисимкин В.И., Котелянский И.М., Верона Э. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 11. С. 90–98.
- [9] Honig E.P., De Konig B.R. // Surf. Sci. 1976. Vol. 56. P. 454–460.
- [10] Sauerbray G. // Z. Phys. 1959. Vol. 115. P. 206.
- [11] Auld B.A. Acoustic Fields and Waves in Solids. New York: Wiley, 1973. Vol. 2. 415 p. Ch. 12.
- [12] Snow A., Wohltjen H. // Anal. Chem. 1984. Vol. 56. N 8. P. 1411–1416.
- [13] Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
- [14] Zononi R., Naselli C., Bell J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 57. N 22. P. 2838–2840.
- [15] Zononi R., Naselli C., Bell J. et al. // Thin Solid Films. 1987. Vol. 154. P. 225–237.