

УДК 546.28.284

А. Н. МУРАШКЕВИЧ, В. Г. ВАШИНА, И. М. ЖАРСКИЙ

СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SiO_2

Пленки SiO_2 , полученные гидролизом тетраэтоксисилана с использованием золь-гель технологии, находят широкое применение для создания диэлектрических покрытий, композитных материалов с контролируемыми свойствами, а также пористых матриц для иммобилизации химически активных компонентов [1]. Инкорпорирование на поверхности или в объеме такой матрицы оптически активного компонента (ОАК) позволяет создавать оптические сенсоры, меняющие свой отклик в парах того или иного соединения, а сама гостевая матрица защищает ОАК, тем самым повышая его долговечность, а также создает условия для его контролируемой десорбции [2, 3]. В данном случае под оптической активностью компонента подразумевается его способность к поглощению излучения в оптическом диапазоне. Одним из аспектов, определяющих структурные и сорбционные свойства пористых матриц, является состав исходной пленкообразующей композиции. Варьирование данного параметра приводит к изменению структурно-сорбционных и химических свойств получаемых из них пленок, что проявляется в формировании более или менее пористых пленок с различным распределением пор по размерам. Доступность молекул тестируемых газов молекулам ОАК во многом определяет работу датчиков оптических сенсоров, в частности быстроту и реверсивность их отклика в парах тестируемого газа. Введение различных органических добавок-модификаторов, а также варьирование катализаторов гидролиза и условий последующих процессов поликонденсации позволяет получать пленочные покрытия или объемные матрицы с различными структурно-сорбционными и оптическими свойствами [4].

Цель данной работы — определение возможности модифицирования состава и структурно-сорбционных свойств пористых матриц пленочного типа путем изменения природы исходной пленкообразующей композиции и технологических приемов последующей обработки получаемых в результате пленок.

Нами были получены прозрачные пористые пленочные матрицы SiO_2 из пленкообразующих композиций, включающих ТЭОС и органические растворители, с использованием HCl и H_3PO_4 в качестве катализаторов гидролиза. Изменение состава пленкообразующих композиций достигалось введением различных модификаторов — цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ), этилен-(ЭГ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В качестве растворителей вводили этиловый спирт и этилацетат, ОАК — Na-соль бромкрезолового пурпурового. Для нанесения пленок SiO_2 стеклопластины погружали в раствор пленкообразующей композиции со скоростью 8 мм/с и извлекали со скоростью 1—4 мм/с, что позволило наносить пленки примерно одинаковой толщины. Состав исходных пленкообразующих композиций представлен в табл. 1. Измерение пористости пленок осуществляли электрохимическим методом с формированием ПДЭ (полупроводник—диэлектрик—электролит) структуры по известной методике [5, 6]. Пористость оценивали на основе полученных вольт-амперных характеристик (ВАХ), которые измеряли после сборки схемы соответствующей экспериментальной установки.

Как известно, золь-гель метод дает возможность варьировать структуру получаемых в результате продуктов. Она определяется такими параметрами реакций гидролиза и конденсации, как состав стартового раствора и соотношение в нем исходных реагентов, тип катализатора, наличие в нем органических и неорганических добавок-модификаторов, а также условиями проведения процесса и температурой термообработки. Цель электрохимического исследования — изучение макроструктуры пленок SiO_2 и влияние на нее природы пленкообразующих композиций и наличия ОАК. Для этого путем проведения тестовых экспериментов оценивали принадлежность пор к тому или иному интервалу. По известной методике [5] весь диапазон возможных диаметров пор разбивают на ряд интервалов: 1) 10—100 нм; 2) 100—1000 нм; 3) > 1000 нм.

Таблица 1. Влияние природы пленкообразующей композиции на величину удельной поверхности пленок SiO₂

Условное обозначение пленкообразующей композиции	Катализатор гидролиза		Модифицирующая добавка		S _{уд.} м ² /г	S _{уд.} м ² /г после обработки водой
	вид	содержание об. %	вид	содержание, %		
K1	HCl	0,30	—	—	2,10	—
9B	H ₃ PO ₄	0,45	—	—	14,00	0,27
25A	H ₃ PO ₄	0,16	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,04	23,12	5,12
K2	HCl	0,30	ЭГ	0,28	1,60	—
K3	HCl	0,30	ПЭГ	0,76	0,76	—
K2-2	HCl	0,30	ЭГ	1,15	8,76	—
K2-3	HCl	0,30	ЭГ	4,50	10,87	16,94
K3-2	HCl	0,30	ПЭГ	3,08	15,83	35,13
K1 + ЦТАБ	HCl	0,30	ЦТАБ	0,02	2,34	—
9B на подложке с нарушенным слоем	H ₃ PO ₄	0,45	—	—	106,55	—

Примечание. Условные обозначения пленкообразующих композиций соответствуют обозначениям пленок, полученных из этих композиций.

Вентильный эффект, т. е. ярко выраженная асимметрия ВАХ, наблюдается только в случаях относительно мелких пор. Существование в пленке относительно больших сквозных пор (*d* > 1000 нм) дает значительные токи при обратной полярности в ПДЭ структуре. Если токи при обратной полярности отсутствуют или незначительны, то все поры в пленке относятся к интервалам 1) и 2). Концентрация электролита влияет на прямые токи в тех случаях, когда диаметр пор превышает 100 нм. В наших измерениях в качестве электролита использовали KCl с концентрацией 3,1 и 6,8 г/ 100 г воды.

Изучение химического состава и структуры пленок SiO₂ проводили с помощью растрового электронного микроскопа Stereoskan-360 (Cambridge Instruments, Англия) с рентгеновским микроанализатором (AN-1000 Link, Англия) и растрового электронного микроскопа с ускоряющим напряжением (1—40) кВ (Hitachi, Япония). Для исследования химического состава готовили 5—7-слойные покрытия, которые наносили на пластины *n*-кремния. Создание многослойного покрытия было обусловлено необходимостью исключения влияния подложки на исследование химического состава пленок. Для исследования текстуры наносили однослойные пленки.

В настоящее время существует ряд методов определения удельной поверхности пористых тел с использованием различных адсорбатов. По сравнению с объемными образцами определение удельной поверхности пленок SiO₂ представляет собой более трудную задачу, связанную с малой толщиной пленок SiO₂, а соответственно и малой массой пленки. Несмотря на то, что адсорбция метиленового голубого (МГ) поверхностью силикагеля относится к числу специфических, ее часто используют для оценки удельной поверхности силикагелей [7—9]. Так как в нашей работе силикагельная матрица приобретает способность к оптическому поглощению вследствие введения ОАК, значения удельной поверхности по индикатору метиленовому голубому представляют особый интерес. Это позволяет оценить доступность поверхности пленочной силикагельной матрицы достаточно большим молекулам красителя, а также способность этих молекул проникать внутрь матрицы.

Для определения удельной поверхности партии стекол с нанесенными пленками (5—6 штук) помещали в 100 мл 0,0011%-ого водного раствора МГ на сутки, после чего стекла извлекали, промывали дистиллированной водой и сушили при 60 °С. Оптическую плотность раствора до и после погружения в него пленок измеряли спектрофотометрически на КФК-3 (λ = 625 нм). Различие в данных по оптической плотности использовалось для расчета количества красителя, адсорбированного пленкой. Удельную поверхность пленок рассчитывали по формуле

$$S_{уд} = Y_{МГ} \cdot N_0 \cdot A_{МГ} / CF_{МГ} \cdot 10^{21},$$

где S_{уд} — удельная поверхность пленки (м²/г), Y_{МГ} — количество адсорбированного красителя (ммоль/г), N₀ — число Авогадро, A_{МГ} — удельная поверхность покрытая адсорбированной молекулой красителя, CF_{МГ} — кроющий фактор. Фактор 10²¹ в знаменателе служит для согласования единиц. Значения A_{МГ} и CF_{МГ} определены экспериментально в работе [9] и равны 1,20 нм² и 2 соответственно. С целью удаления органического или неорганического модификатора из объема пористой матрицы пленки обрабатывали водой при 60 °С в течение

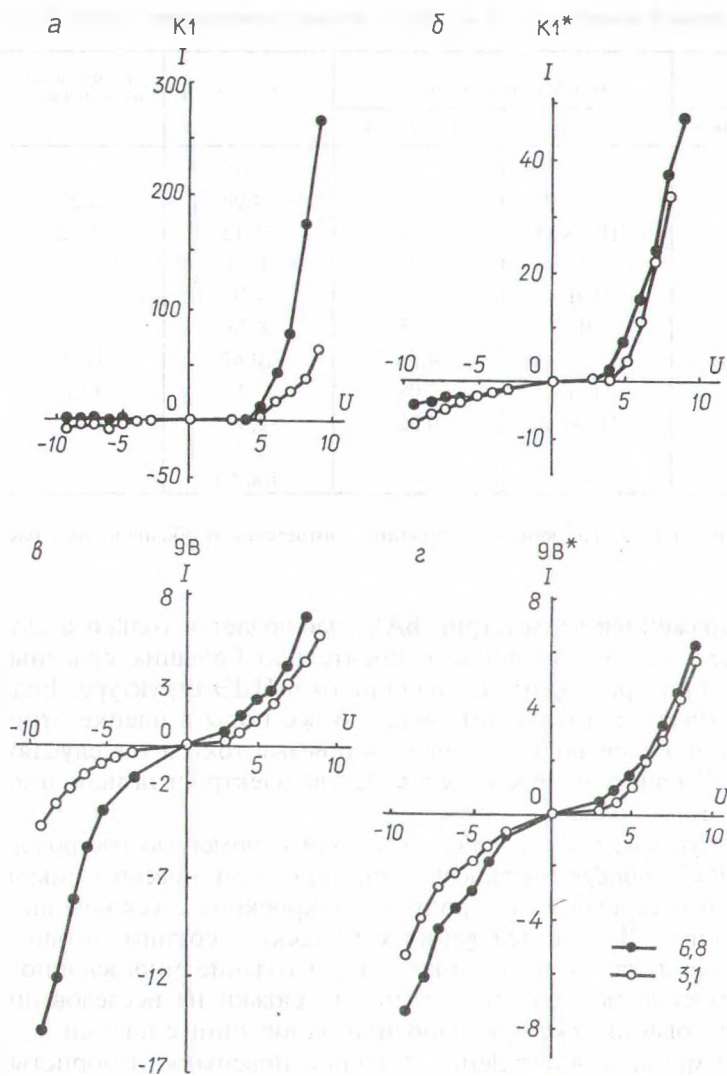


Рис. 1. Изменение плотности тока I ($\mu\text{A}/\text{мм}^2$) от приложенного напряжения U (В) для пленок К1 и 9В. * — пленки содержат ОАК; концентрация электролита 3,1 и 6,8 г/100 H_2O

от предыдущей своими ВАХ: значительно меньшей плотностью прямого тока (6 раз) и наличием обратных токов, т. е. ослаблением вентиляющего эффекта. Отсутствие заметной зависимости плотности тока от концентрации электролита (рис. 1, б) позволяет отнести размер пор в пленке SiO_2 к 1 интервалу (10—100 нм). Таким образом, можно констатировать, что введение ОАК в пленкообразующий раствор, содержащий HCl в качестве катализатора гидролиза ТЭОС, заметно влияет на структуру формируемых пленок в сторону уменьшения их пористости.

Как видно из рис. 1, в и г, изменение катализатора гидролиза ТЭОС (H_3PO_4 вместо HCl) существенно изменяет структуру пленок. ВАХ ПДЭ структур почти симметричны, отсутствует заметная зависимость плотности токов от концентрации электролита, плотности токов невелики (в 40 раз меньше) по сравнению с предыдущими пленками. В результате пленки SiO_2 с фосфорной кислотой можно охарактеризовать как менее пористые, однако, учитывая симметрию ВАХ характеристик, можно установить присутствие некоторого количества сквозных пор с размерами >1000 нм, прежде всего это характерно для пленок, не содержащих ОАК. Особенностью данных пленок является достаточно высокое значение удельной поверхности по МГ, который сорбируется возможно не только на поверхности частиц, но и пор.

Согласно литературным данным [11], для фосфорсодержащих пленок SiO_2 характерна сегрегация фосфора в виде P_2O_5 в приповерхностном слое пленки. Другими словами, велика вероятность образования в приповерхностном слое несколько большего числа кислотных

15 мин, после чего сушили. Данные по измерению удельной поверхности по адсорбции индикатора метиленового голубого приведены в табл. 1.

Для исследования пористости пленок электрохимическим методом измеряли ВАХ ПДЭ структур, включающих пленки SiO_2 с ОАК и без него. На рис. 1, а и б изображены ВАХ ПДЭ структур, включающих пленки SiO_2 , полученные из пленкообразующих композиций в присутствии катализатора гидролиза HCl . Как видно из рис. 1, а, характер кривых изменения тока и абсолютные величины удельных токов аналогичны ранее полученным в литературе данным для кислотного катализа ТЭОС с использованием HCl [6, 10]. Очевидно наличие заметного вентиляющего эффекта, т. е. практически полное отсутствие токов при обратном смещении. Поскольку плотность тока при прямых смещениях зависит от концентрации электролита, то размер пор в пленке SiO_2 без ОАК можно отнести к интервалу 100—1000 нм, причем величина плотности тока свидетельствует о заметной пористости пленки. Наличие вентиляющего эффекта подтверждает формирование мезопористой структуры SiO_2 с наличием пор диаметром 100—1000 нм. Введение ОАК в пленкообразующий раствор приводит к тому, что формируемая из него пленка отличается

Т а б л и ц а 2. Химический состав пленок, полученных из фосфорсодержащих пленкообразующих растворов

Наименование пленки	Содержание, %		Расчетное содержание, %	
	SiO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂	P ₂ O ₅
9B ₁ *	90,670	9,321	90,385	9,615
9B ₂ *	89,868	10,131		
9B ₁	86,862	13,138		
9B ₂	69,427	30,573		

П р и м е ч а н и я. Индекс 1 соответствует пленкам, нанесенным через 60 дней после приготовления композиции; индекс 2 — через 5 дней после приготовления композиции; * — пленки содержат ОАК.

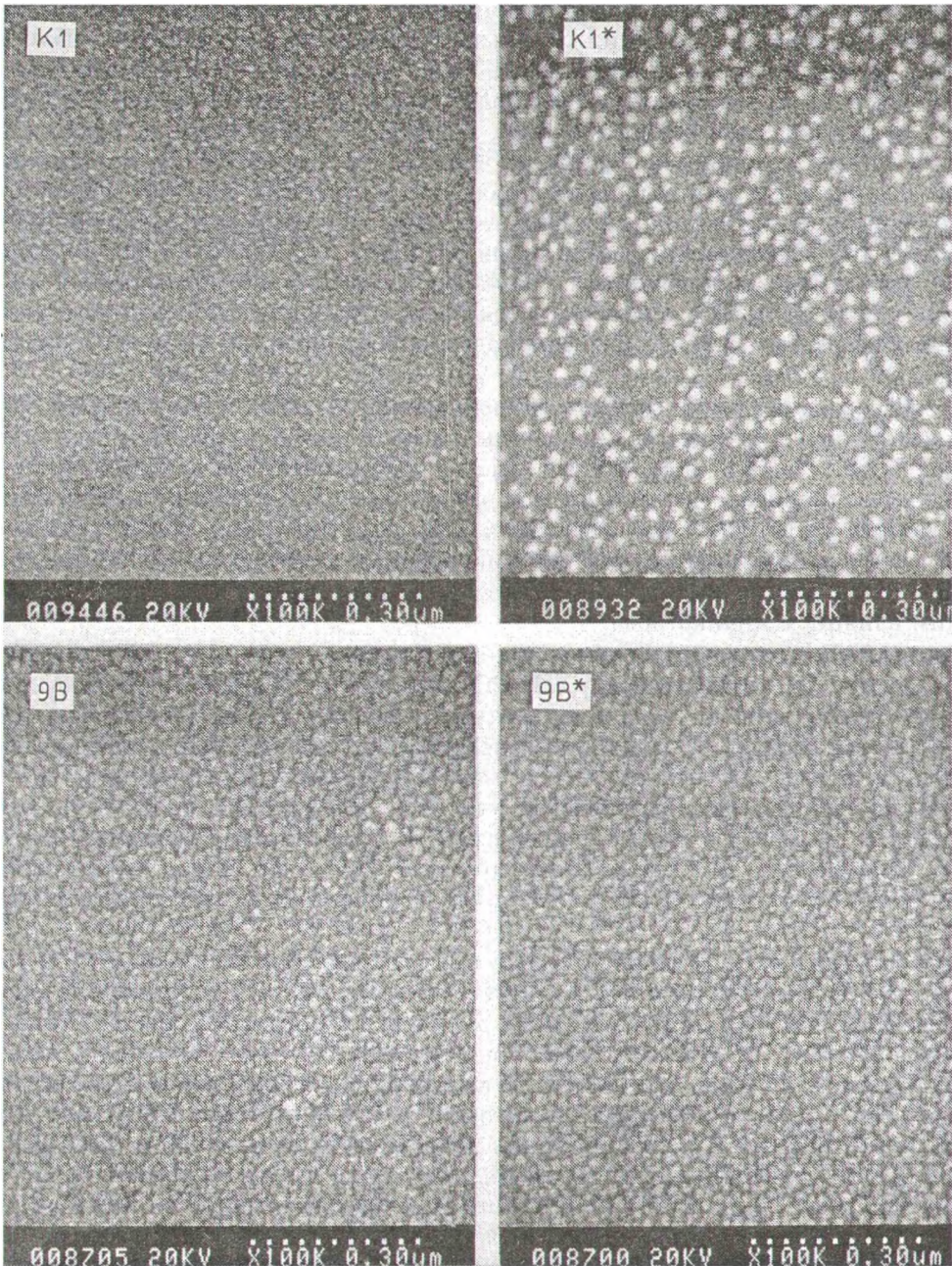


Рис. 2. Микроструктура пористых пленок SiO₂. * — пленки содержат ОАК

центров, ответственных за адсорбцию индикатора (МГ). Образующиеся новые кислотные центры способствуют количественному росту числа адсорбированных молекул МГ силикагельной пленкой, влияя таким образом на величину удельной поверхности данных пленок. Итак, представлялось интересным количественно определить содержание фосфорной кислоты в полученной пленке. Для этого было проведено исследование химического состава и текстуры пленок с помощью растрового электронного микроскопа (табл. 2, рис. 2). Этот метод дает возможность оценить изменения химического состава пленок и возникающие при этом изменения свойств. Нами были изучены пленки, полученные из фосфорсодержащих пленкообразующих растворов, имеющие в своем составе ОАК и без него. Поскольку температура обработки пленок была невысокой ($t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$), то ортофосфорная кислота могла быть найдена в пленке количественно. В последней строчке табл. 2 приведен расчетный состав пленки при условии, что все количество SiO_2 из ТЭОС и ортофосфорная кислота переходят в пленку. Состав пленок приведен условно в пересчете на оксиды SiO_2 и P_2O_5 .

Соотношение между P_2O_5 и SiO_2 в пленках, содержащих ОАК, приближается к расчетному значению. Для пленок, полученных из пленкообразующей композиции, выдержанной перед нанесением 60 дней, химический состав пленки с ОАК и без него практически аналогичен. Пленкообразующие композиции с меньшим сроком созревания дают пленки, характеризующиеся более высоким содержанием P_2O_5 , значительно превышающим расчетное значение. Объяснением этому может быть более низкая степень гидролиза ТЭОС, вследствие этого формируется более тонкая пленка SiO_2 , а поскольку вероятность испарения фосфорной кислоты при данных условиях не велика, то в конечном итоге в пленке происходит перераспределение состава в сторону увеличения фосфора в пересчете на P_2O_5 . Присутствие ОАК, известного своими кислотными свойствами, вероятно, способствует более полному гидролизу ТЭОС и приводит к увеличению содержания в пленке SiO_2 . Оставшийся в пленке фосфор фактически играет роль модификатора, меняя состав пленки и ее адсорбционные способности по отношению к МГ. Это подтверждается также тем, что после обработки пленок водой, приводящей к удалению H_3PO_4 , количество адсорбированного МГ снижается практически до нуля (табл. 1).

Фосфорсодержащие пленки согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 2) характеризуются большим размером первичных частиц, особенно это характерно для пленок, содержащих ОАК. Пленки SiO_2 , полученные из пленкообразующих композиций, содержащих HCl , более однородны по текстуре по сравнению с фосфорсиликатными пленками. Как видно из данных РЭМ, ОАК при иммобилизации заметно изменяет текстуру пленки. Она становится менее однородной по размеру фиксируемых структурных элементов, размеры агрегатов первичных частиц уже оцениваются $\approx 15\text{--}20$ нм, что вероятнее всего связано со специфическим влиянием индикатора.

Сравнение ВАХ пленок 25А (рис. 3, а) и К1 без ОАК (рис. 1, а) свидетельствует о том, что использование $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ наряду с H_3PO_4 заметно не изменяет пористость получаемых пленок: ВАХ аналогичны по величине плотности прямых токов, практически отсутствуют токи при обратном смещении, очевидна зависимость плотности токов от концентрации электролита. Это позволяет оценить пленку как макропористую с диаметром пор $100\text{--}1000$ нм. В то же время достаточно высокое значение удельной поверхности по МГ можно отнести за счет увеличения количества кислотных центров на поверхности пленки, ответственных за адсорбцию индикатора. Это также подтверждается тем, что после частичного удаления H_3PO_4 при обработке пленок водой количество адсорбированного МГ существенно уменьшается (табл. 1).

Введение органических модификаторов — полиэтиленгликоля (пленка К3 в табл. 1 и на рис. 3, б) и этиленгликоля (пленка К2 в табл. 1 и на рис. 3, в) в пленкообразующую композицию приводит к получению пленок, размеры пор у которых согласно ВАХ можно отнести к интервалу $100\text{--}1000$ нм. Для них характерны высокие значения плотности тока. Согласно величинам плотностей токов, эти пленки более пористы по сравнению с фосфорсодержащими пленками 9В, однако в них, судя по наличию вентильного эффекта, отсутствуют поры с диаметром более 1000 нм. В случае внесения небольших количеств ЭГ и ПЭГ в композицию пористость пленок существенно не меняется. Это также видно по аналогичным значениям удельной поверхности для пленок, полученных из композиций К2, К3 и К1. В случае пленок, где катализатором является HCl , их удельная поверхность возрастает с увеличением количества вводимого этиленгликоля и полиэтиленгликоля, что свидетельствует о существенном изменении структуры. Обработка подобных гибридных пленок водой приводит к удалению

гидрофильного модификатора из объема матрицы, что приводит к увеличению пористости и соответственно количества сорбируемого индикатора МГ. Таким образом, пористость синтезируемых пористых пленочных матриц можно контролировать как путем введения органических добавок-модификаторов, так и посредством частичного их удаления из объема матрицы. Следует также отметить, что введение в пленкообразующую композицию ЭГ и ПЭГ улучшает качество покрытия, пленки получаются более равномерные, особенно при нанесении многослойных покрытий.

Введение ЦТАБ в пленкообразующую композицию К1 приводит к уменьшению общей пористости пленки (рис. 3, г), однако по сравнению с пленкой К1 наблюдается присутствие пор с $d > 1000$ нм, о чем свидетельствует симметричный характер кривых ВАХ. В целом, судя по низким величинам плотностей токов, пленка мелкопористая, что также подтверждается низким значением удельной поверхности по МГ. Следует отметить также гидрофобный характер ЦТАБа, что возможно является причиной несколько меньшей сорбции МГ из водных растворов.

С целью определения влияния подложки на свойства синтезируемых пленок была измерена удельная поверхность для пленок, нанесенных на механически поврежденную поверхность подложки. Результаты представлены в табл. 1. Очевидно, что пленка, воспроизводя неровности поверхности, ложится неравномерно, на многочисленных дефектах поверхности концентрируется большое количество индикатора. Аномально высокое количество адсорбированного МГ свидетельствует о высокой удельной поверхности наносимой пленки, но шероховатости поверхности, полученные механическим нарушением подложки, как и структурно-сорбционные свойства получаемых при этом пленок, трудно воспроизводимы.

Таким образом, результаты электрохимического исследования пористости и определения удельной поверхности пленок SiO_2 по красителю МГ позволяют констатировать взаимосвязь между природой пленкообразующих композиций и свойствами получаемых из них пленок. Использование в качестве катализатора фосфорной кислоты приводит к изменению пористости пленок в сторону уменьшения размера пор по сравнению с пленками, полученными из композиций, где катализатором является HCl . При этом фосфорная кислота, благодаря формированию поверхностных кислотных центров, ответственных за адсорбцию, позволяет модифицировать поверхность пленок, что выражается в увеличении удельной поверхности по МГ. Таким образом, фосфорная кислота, являясь катализатором гидролиза ТЭОС, также является модификатором поверхности получаемых пленок.

Присутствие в композиции ОАК приводит к получению менее пористых пленок. Отсутствие вентильного эффекта для некоторых из них может быть связано с наличием пор большого размера либо с частичным удалением индикатора в процессе измерения ВАХ.

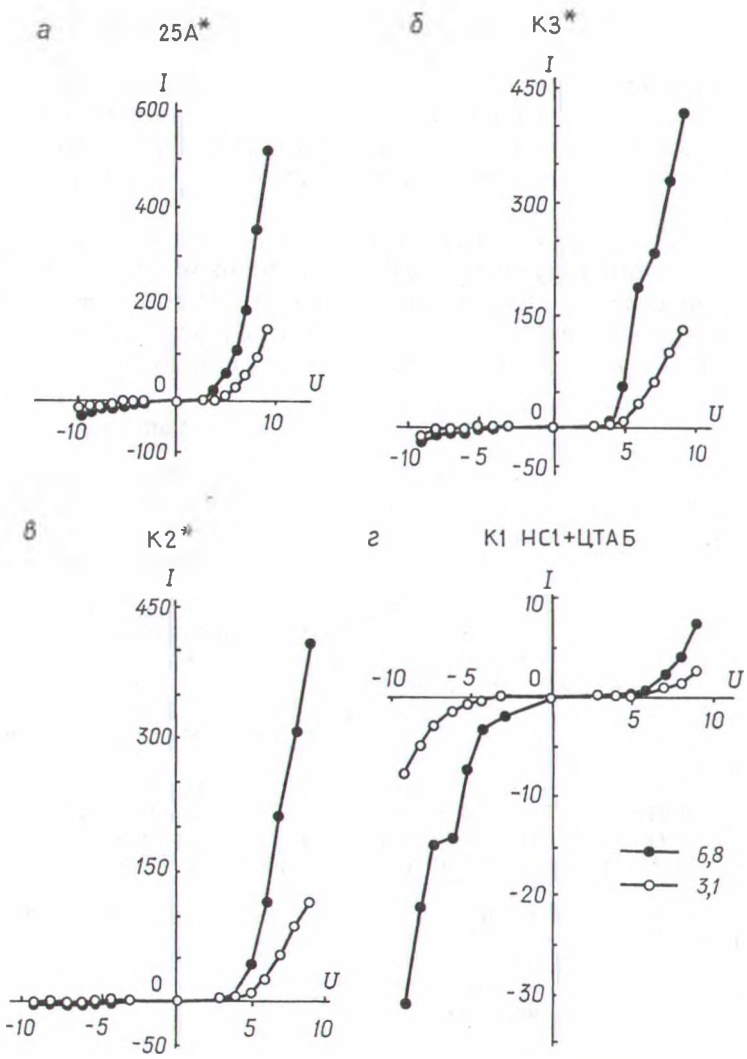


Рис. 3. Изменение плотности тока I ($\mu\text{A}/\text{мм}^2$) от приложенного напряжения U (В) для модифицированных пленок SiO_2 . * — пленки содержат ОАК

Наличие в пленке органических добавок-модификаторов позволяет придавать дополнительные особые свойства получаемым пленкам благодаря формированию гибридной пленки, состоящей из сосуществующих вместе органической и неорганической фаз. Варьировать удельную поверхность синтезируемых пленок можно также путем частичного или полного удаления из объема матрицы органической фазы. Полученная в результате пористая пленочная матрица является перспективным материалом для иммобилизации веществ различной природы.

Несомненно, что полученные величины удельной поверхности пленки по адсорбции метиленового голубого являются оценочными, учитывая специфичность адсорбции, однако в комплексе с результатами оценки пористости электрохимическим методом они позволяют получить более полную картину о структурно-сорбционных свойствах пленок для прогнозирования эффективных областей их использования.

Summary

The porosity and structural properties of thin SiO_2 films obtained by the sol-gel method were studied by the electrochemical method, dye adsorption and on an electron microscope with a X-ray analyser.

Литература

1. Scherer G. W. // J. of Sol-Gel Science and Technology. 1997. Vol. 8. P. 353—363.
2. Grunke U., Buger H. // GIT Labor-Fachzeitschrift. 1999. N 2. P. 112—115.
3. Allain L. R., Karn S. // Anal. Chem. 1997. Vol. 69. P. 3076—3080.
4. Vong M. S., Basin N., Serman P. A. // J. Sol-Gel Science and Technology. 1997. Vol. 8. P. 499—505.
5. Фогель В. А. // Оптический журнал. 1993. № 3. С. 31—34.
6. Казаченок Е. А., Богомазова Н. В., Жарский И. М. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. Вып. 10. С. 1595—1600.
7. Harris T. M., Knobbe E. T. // J. of Mat. Sci. Lett. 1996. Vol. 15. P. 153—155.
8. Harris T. M., Knobbe E. T. // J. of Mat. Sci. Lett. 1996. Vol. 15. P. 132—133.
9. Giles C. H., D'Silva A. P. // Trans. Faraday Soc. 1969. Vol. 65. P. 1043—1951.
10. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., Вашина В. Г. // Тр. БГТУ. Сер. Химия и хим. технология. 1998. Вып. 6. С. 8—15.
11. Крутоверцев С. А., Меньшиков О. Д. и др. // Журн. физич. химии. 1990. Т. 64, № 6. С. 1642—1645.

Белорусский государственный технологический
университет

Поступила в редакцию
29.06.2001