На правах рукописи

ДУЛЬЦЕВ Федор Николаевич

## ТОНКИЕ ПЛЕНКИ КАК ОСНОВА ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Новосибирск – 2007

# Работа выполнена в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской Академии наук.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Габуда Святослав Петрович

доктор химических наук, профессор Петров Александр Константинович

доктор физико-математических наук, профессор Хлебопрос Рем Григорьевич

Ведущая организация:

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук

Защита состоится "<u>6</u>" февраля 2008 г. в <u>10</u> часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии наук по адресу: 630128, Новосибирск, 128, ул. Кутателадзе, д. 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан "\_\_\_\_" \_\_\_\_ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 003.044.01 кандидат химических наук

Marty

Шахтшнейдер Т.П.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы.

Процессы, протекающие при адсорбции газов на поверхности твердых тонких 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, медицина. Детектирование химических и биологических объектов 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 исследование эмпирических данных, поэтому детальное механизмов взаимодействий, определяющих процессы адсорбции-десорбции газов в тонких 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 Для таких детекторов тонкие пленки являются перспективным наноструктурирования. материалом, 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 физикохимических 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 пленки различного химического состава (пористый диоксид кремния И полисилоксановые пленки, модифицированные введением функциональных групп; органические пленки с различными функциональными группами). Пленки наносились 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 и анализе шумового 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.

3. Исследован эндотермический эффект адсорбционного взаимодействия H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HF c SiO<sub>2</sub>, связанный с перестройкой приповерхностного слоя, которая стимулируется адсорбированным газом.

4. При помощи специально разработанного метода эллипсометрической адсорбционной порометрии исследована мезо- и микропористая структура тонких пленок.

5. Описаны структурные характеристики пористых тонких пленок с помощью понятия фрактальности. Показана роль лапласовских сил в формировании пористой структуры тонких пленок.

6. 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<sub>2</sub>, который практически не адсорбирует такие газы, как H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, NO. Теоретические выводы были подтверждены экспериментальными результатами, а также созданием 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 развито новое научное направление в химии тонких пленок – полное теоретическое описание процессов взаимодействия пленок с газовой фазой, начиная с адсорбции, диффузии и заканчивая химическими превращениями. В рамках этого направления развит теоретический подход к поиску рецепторных групп для создания твердотельных химических сенсоров, основанных на процессах селективной адсорбции газов на тонких пленках, а именно:

- разработан новый подход к исследованию процессов селективной адсорбции газов. С помощью проведенного моделирования был подобран селективный рецептор для SO<sub>2</sub>. Затем теоретические выводы были подтверждены экспериментальными результатами, на основе которых был разработан твердотельный сенсор на диоксид серы;

- развит новый метод регистрации адсорбированных молекул и частиц на основе кварцевых резонаторов. Этот метод запатентован и в настоящее время успешно применяется для определения вирусов;

- разработан новый неразрушающий метод измерения пористости и распределения мезо- и микропор по размерам в тонких пленках.

Результаты, полученные автором, значительно развивают существующие представления о механизмах адсорбционных и химических взаимодействий в тонких пленках. Разработанный автором подход позволяет описывать начальные стадии образования твердой фазы в газовой фазе. На этой основе найдены способы получения твердых 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 в значительной степени их пористостью, а не только 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<sub>2</sub>.

3. Экспериментально обнаружена и теоретически обоснована структурная перестройка в SiO<sub>2</sub>, 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 результатам анализа величины (интенсивности) и положения шумового 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, 1987), 7<sup>th</sup> International Symposium on Passivity (TU Clausthal, Germany, 1994); 14<sup>th</sup> European Chemistry at Interfaces Conference (Antwerp, Belgium, 1996); 2<sup>nd</sup> International Conference on Spectroscopic Ellipsometry ICSE2 (Charleston, South Carolina, USA, 1997); Symposium on Low-Dielectric Constant Materials and Applications in Microelectronics (USA, 1999); 1<sup>st</sup> IEEE International Conference on Sensors (Orlando, Florida, USA, 2002); QCM 2002 - Chemical, Biological & Pharmaceutical Applications of Acoustic Sensor Technologies (Brighton, UK, 2002); 3<sup>rd</sup> International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (Vienna, 2003); IV Международном симпозиуме по супрамолекулярной химии (Design and Synthesis of Supramolecular Architectures) (Казань, 2006); 5<sup>th</sup> Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (Новосибирск, 2006).

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

Личный постановке вклад соискателя В работу заключается В задач, создании экспериментальных установок, выполнении экспериментов, проведении квантовохимических расчетов, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов. Подходы и идеи, предложенные лично автором, легли в основу патентов, полученных при участии д.х.н. Бакланова М.Р., проф. Кленермана Д.. В исследовании закономерностей формирования пористой структуры тонких пленок принимали участие д.х.н. Бакланов М.Р., д.х.н., профессор Репинский С.М., к.х.н. Васильева Л.Л.; в исследованиях, проведенных с использованием ленгмюровских пленок, участвовала 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.

#### Краткое содержание работы

<u>Структура и объем диссертации.</u> Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержит 265 страниц, 113 рисунков, 12 таблиц. Список литературы состоит из 43 наименований авторских публикаций и списка цитируемой литературы, включающего 280 наименований.

**Во введении** обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных по материалам и методам, применяемым в химических твердотельных сенсорах; рассматриваются различные виды адсорбции как явления, лежащего в основе сенсорного устройства; рассматривается влияние химического состава и морфологии тонких пленок на их адсорбционную и реакционную способность; приводится краткий обзор методов преобразования отклика системы на адсорбцию в регистрируемый сигнал; описаны методы измерения силы отрыва адсорбированных частиц от поверхности. Описано применение квантовохимических методов и методов молекулярной механики для описания молекулярных взаимодействий при селективной адсорбции и реакциях. Сформулированы нерешенные проблемы в этой области исследований и связанные с ними цели настоящей работы.

**Во второй главе** рассмотрены закономерности формирования пористой структуры тонких пленок при помощи специально разработанного автором для этой цели метода эллипсометрической адсорбционной порометрии (ЭАП) для тонких пленок.

ЭАП в настоящее время является широко признанным мощным неразрушающим локальным методом определения пористости и распределения пор по размерам в тонких слоях. Этот метод применим для характеризации пленок, содержащих как мезо-, так и микропоры (по классификации Международного союза теоретической и прикладной химии, различают микро-, мезо- и макропоры с диаметром соответственно < 2; 2-50; > 50 нм). Основные преимущества метода ЭАП по сравнению с традиционной порометрией: 1) он неразрушающий – измерения выполняются непосредственно с тонкой пленкой, нанесенной на подложку; 2) благодаря применению лазера, измерения можно выполнять на очень маленьком участке поверхности; 3) измерения можно проводить при комнатной температуре, что позволяет избежать искажений, вносимых низкими температурами при порометрии с жидким азотом.

Изучение капиллярной конденсации в тонких пленках при помощи кварцевых микровесов с чувствительностью  $\approx 1.10^{-8}$  г/Гц показало, что при использовании неполярных адсорбатов метод адсорбционной порометрии является самосогласованным и воспроизводимым. Записываются изотермы адсорбции-десорбции. Расчет концентрации и распределения пор из изотерм возможен при наличии информации о форме пор, но для большинства практических задач можно ограничиться оценкой эффективных размеров пор, эквивалентных круглым цилиндрическим порам. Установление точной модели пор может быть основано на анализе адсорбционной ветви изотермы.

Для того чтобы определить распределение пор по размерам, необходимо получить изотерму адсорбции-десорбции. Для этого надо подобрать подходящий газ-адсоробат и с высокой точностью определить объем (количество) адсорбированного газа при определенном давлении. Из растворителей мы остановились на бензоле. Это связано с тем, что бензол наиболее часто

используется как адсорбат для определения удельной поверхности, и для него имеются необходимые справочные данные [1].

Метод адсорбционной порометрии с кварцевыми микровесами непригоден при изучении тонких пленок на других подложках, например, на кремниевых шайбах. Поэтому для перехода на более универсальный эллипсометрический метод изучения адсорбции было проведено параллельное исследование одних и тех же пленок на кварцевых весах и при помощи эллипсометра.

На рис. 1 показано, как меняются эллипсометрические углы  $\Delta$  и  $\Psi$  при адсорбции (с





увеличением давления) для материалов с различной пористостью. Здесь стрелками показано направление изменения  $\Delta$  и  $\Psi$  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  $\Delta$  от  $\Psi$ . Для того чтобы интерпретировать данные, нами было просчитано несколько моделей, которые могли бы описать эксперимент. Наибольшее совпадение экспериментальной и расчетной кривых получилось для следуюшей 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.

Найденное с помощью эллипсометрии распределение пор хорошо согласуется с распределением пор, полученным с помощью микровесов (см. рис. 2, 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. 3 показано распределение пор по размерам для материала с общей пористостью ~ 70%.

SiO<sub>2</sub>.



Здесь dV<sub>p</sub>/dR - относительный объем пор. Таким образом, с помощью эллипсометрии можно определять распределение пор по размерам при условии, что материал не имеет поглощения на длине волны используемого лазера.

#### Форма изотермы адсорбции, расчет адсорбционного потенциала.

В микропорах (<2 нм) ключевую роль играет потенциал их взаимодействия с адсорбированными молекулами. Смит и независимо Дубинин постулировали в 1949 г., что адсорбция в микропорах это не покрытие поверхности, а их объемное заполнение, т.е. плато на изотермах 1 типа соответствует заполнению пор адсорбатом. Синг [1] показал, что изостерическая теплота адсорбции, вычисленная из изотерм адсорбции, для пористых веществ выше, чем для непористых.

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 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 рассчитать, если учесть не одностороннее влияние силового поля твердого тела, а суммарное воздействие на молекулу силового поля стенок поры, принимая аддитивность дисперсионного потенциала. С помощью математических преобразований можно получить выражения для пор двух типов - для щелевидной и цилиндрической моделей [2]. Эти уравнения, подобно уравнению Кельвина, связывают относительное давление и размер поры.

Измерения были проведены с пористыми диэлектрическими пленками с малой диэлектрической проницаемостью фирмы Zirkon<sup>TM</sup>LK. Для получения различной пористой структуры брались слои с различной концентрацией поперечно-сшитого полимерного порогена, соотношения пороген : кремнийорганический полимер были следующие: 1:99 (1 %); 5:95 (5 %); 10:90 (10 %); 20:80 (20 %); 30:70 (30 %).

При исследовании микропористой структуры пленки необходимо было более детально по давлению измерить начальный участок ИА. В качестве адсорбата использовали пентан. Распределение микропор рассчитывали с использованием уравнений для щелевых И цилиндрических пор. На рис. 4 А-Г показано распределение пор для щелевой и цилиндрической моделей, для образцов 1%, 5%, 10%, 30%. Видно, что с увеличением концентрации порогена происходит увеличение размера пор и уменьшается различие между моделями. Для сравнения были сделаны расчеты по методу Дубинина [3, 4], где линейная форма изотермы адсорбции имеет  $lga=lga_o - 0.434B(T/\beta)^2[lgP_o/P]^2$ , и позволяет найти обе константы:  $a_o$  – полную вил: адсорбционную емкость и В – структурную константу. Обычно по оси абсцисс вместо величин  $(P_o/P)^2$  отложены значения дифференциальной мольной работы адсорбции  $A^2 = [RTln P_o/P]^2$ , и по наклону определяют величину *B*. Характеристическая энергия адсорбции *ε*<sub>0</sub> для стандартного пара бензола связана с константой *B* соотношением:  $\varepsilon_0 = 4.574(1/B)^{1/2}$ . В своих оценках мы использовали это выражение. Размеры пор, полученные по методу Дубинина-Радушкевича (Д-Р), отличаются от размеров, полученных для моделей щели, цилиндра (имеют больший размер, см. Таблицу 1). Надо отметить, что эти пленки неоднородные и имеют микропоры различного размера, поэтому





интервал выполнимости линейной формы уравнения адсорбции невелик, и точности определения величины B может оказаться недостаточно для получения достоверных данных по этому методу. Некоторая неопределенность, правда, еще есть в определении размера пор по Д-Р, так как здесь в уравнении Д-Р величина K может меняться от 12 до 14 кДж. Тем не менее, эти величины дают представление о  $E_0$  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 Д-Р. Из распределений микропор по размерам, показанных на рис. 4, видно, что форма распределения не является симметричной. Метод Дубинина даже в случае неоднородных пористых структур предполагает, что распределение имеет вид кривой Гаусса. Предлагаемый нами 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 Д-Р этого сказать нельзя.

Образец	Пористость	Размер щелевой	Размер цилиндри-	По Д-Р (нм)
	%	поры (нм)	ческой поры (нм)	
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

Таблица 1. Распределение микропор по размерам.

Пористость тонких пленок, полученных разными способами, была исследована при помощи описанного метода ЭАП.

Изучение пористой структуры пленок, полученных химическим осаждением из газовой фазы, позволило выявить зависимость пористости от условий проведения газофазных процессов. Основные закономерности формирования структуры тонких пленок были изучены на примере широко применяемого процесса – осаждения диоксида кремния. Исследовались слои, полученные окислением моносилана кислородом в проточном изотермическом реакторе. Впервые была исследована зависимость пористой структуры образующихся пленок от состава газовой смеси, геометрии реактора (влияющей на соотношение гомогенных и гетерогенных стадий), температуры и давления.

Установлено, что в газовой фазе происходит образование полимерных частиц (кластеров), которые представляют собой уже сформировавшиеся элементы среднего порядка топологической структуры получаемых слоев (тридимитные группировки) [5]. Эти кластеры состоят из нескольких полиэдров. Случайным образом попадая на поверхность, такие кластеры при T < 200 °C не претерпевают существенных структурных превращений. Их размеры, сопряжение и взаимное расположение определяют пористую структуру образующихся пленок; пористость сильно зависит от давления. При T > 200 °C пористая структура образующейся пленки перестает зависеть от давления; в объеме пленки происходят твердофазные превращения, приводящие к ее уплотнению. Таким образом, пористость пленок можно уменьшить, понижая давление. Это действительно удалось наблюдать в эксперименте.

Пористость пленок можно регулировать, влияя на состав газовой смеси при осаждении. Так, например, было известно, что добавление в исходную газовую смесь аммиака, фосфина или диборана позволяло снизить температуру осаждения и получать более плотные пленки. В наших экспериментах мы впервые показали, что в присутствии аммиака (менее 1%) степень превращения силана заметно увеличивается только при температурах ниже 200 °C. Было показано, что слои диоксида кремния, выращенные в присутствии аммиака при температуре 150 °C и давлении ~0,3 Торр, имеют пористость в 2.5 раза меньше, чем у слоев, получаемых в отсутствие аммиака при

250°С. При этом образующиеся в присутствии аммиака пленки не содержат связей Si-N, что было доказано методами ИК и Оже-спектроскопии. Пленки диоксида кремния с такой низкой пористостью можно получить только при температурах выше 300°С. Очевидно, наблюдаемые эффекты связаны с действием аммиака на промежуточные и конечные газофазные продукты окисления силана. В частности, в образовании полимерных частиц в газовой фазе существенную роль играет вода, образующаяся при окислении силана. Введение аммиака уменьшает концентрацию свободной воды в газовой фазе. Следствием этого является резкое уменьшение скорости полимерных частиц значительно меньшего размера. Это и обеспечивает высокую плотность слоев при высокой скорости роста.

Получение изолирующих слоев SiO<sub>2</sub> с малой диэлектрической проницаемостью методом осаждения из газовой фазы с использованием высокочастотного разряда. На основании выявленных закономерностей была сделана попытка получить высокопористые пленки диоксида кремния (такие пленки легче химически модифицировать для получения селективных адсорбентов; кроме того, они обладают малой диэлектрической проницаемостью и используются в микроэлектронике). Для того чтобы направить реакцию по маршруту полимеризации (для получения крупных кластеров в газовой фазе), был изготовлен двухкамерный планарный плазмохимический реактор, отличающийся особой геометрией (с пространственным разделением областей возбуждения ВЧ-разряда и расположения подложки, чем обеспечивалось малое ионное и электронное воздействие плазмы на подложку и на растущий слой), и подобраны условия получения высокопористого диоксида кремния.

В качестве окислителя использовалась закись азота N2O, имеющая низкую энергию диссоциации (167 кДж/моль). В качестве плазмообразующего газа в реакционную смесь добавляли Не. Синтез проводился посредством взаимодействия активированной ВЧ-разрядом смеси N<sub>2</sub>O+He и 5% смеси SiH<sub>4</sub> с Ar, которая подавалась в камеру без дополнительной активации. Было показано, что наиболее существенным параметром, влияющим на свойства получаемых слоев, является температура подложки в процессе синтеза. Скорость роста пленки линейно уменьшалась с увеличением температуры подложки от 17 до 100 °С. Особенность предлагаемой методики возможность получения слоистых структур. Предложенный нами способ позволяет приготавливать слои различной пористости, не вынимая их из реактора, простым изменением параметров роста. Удалось получить слои диоксида кремния с высокой пористостью (около 60%), имеющие показатель преломления 1.17. Меняя условия в процессе роста, можно менять пористость полученного слоя по толщине. Такие слои можно использовать для избирательного химического модифицирования и как материалы для межслойной изоляции.

Для практического использования полученных слоев необходимо знать, что происходит с пленкой при повышении температуры. Пористость полученных слоев при разных температурах отжига мало зависит от времени отжига (уменьшение пористости не превышает 1-2%). Эксперименты для пленок с различной начальной пористостью показали, что прогрев при температуре до 170 °C мало влияет на пористость пленки.

Роль лапласовского давления в формировании структуры тонких слоев. Формирование структуры тонких слоев, полученных из газовой фазы, происходит не только при осаждении, но и в последующих процессах в пленке. Для изучения таких процессов были синтезированы пленки в диффузионно-контролируемого осаждения. Для **VCЛОВИЯХ** ЭТОГО был применен метол каталитического осаждения из газовой фазы, позволяющий нагревать специальной нитью только объем газовой фазы, а конденсацию проводить на холодной подложке. В газовой фазе при этом образуются достаточно крупные полимерные частицы с развитой поверхностью, размер которых зависит от давления в реакторе и температуры нити-нагревателя. Эти полимерные частицы являются фрактальными и представляют собой уже сформировавшиеся элементы среднего порядка топологической структуры получаемых слоев. Полученные осаждением таких частиц пленки обладают высокой пористостью и имеют фрактальную размерность около 3, т.е. пленка настолько неровная и пористая, что занимает некоторую объемную область. На таких пленках удобно проследить эффект уплотнения при отжиге. Отжиг сопровождался уменьшением толщины пленки и увеличением показателя преломления до значения, характерного для плотных слоев диоксида кремния.

Показатель преломления исходных образцов, измеренный при помощи эллипсометра, составлял *n*=1.38-1.39, что соответствует ~13-15% пористости. Средний размер пор, определенный с помощью адсорбционной эллипсометрической порометрии, составил 4.5 нм. При температуре отжига ниже 1000 °C структурная деформация связана с уменьшением размера пор. Именно в этом процессе необходимо учитывать роль лапласовского давления в порах. Учет лапласовского давления в порах полезен для понимания процесса формирования пористой структуры диэлектрических слоев, получаемых из газовой фазы в различных типах CVD-реакторов. Задача о заплывании изолированной поры для аморфных тел была решена Я.И. Френкелем [6]. Действующее давление в поре при самопроизвольном сжатии за счет капиллярных сил можно

записать как  $P \approx \frac{R^2 \gamma N}{S \cdot d} \sim R^2 \gamma \rho$ , где  $\rho = N/Sd$  имеет смысл пористости. Важно, что с уменьшением радиуса пор действующее давление убывает. Присутствие множителя пористости означает, что процесс заплывания пор в ансамбле со времением должен замедляться. Таким образом, при

глобулярной структуре пористой пленки, получаемой в низкотемпературных условиях,

происходит замедление процесса уплотнения. Именно это наблюдается экспериментально. То есть при заданной температуре отжига процесс уменьшения радиуса пор останавливается, и связано это с уменьшением действующего давления, которое компенсируется вязкостью пленки.

Из распределения пор по размерам (рис. 5) видно, что в исходной пленке имеются поры в основном двух размеров (кривая 1), средний радиус которых 1.35 нм и 4.6 нм.



Рис. 5. Распределение пор по размерам: 1 - исходные слои. 2 - слои, отожженные при T=300 °C, 3 - слои, отожженные при T=200 °C.

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, который 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 кривыми распределения пор по размерам, полученными методом адсорбционной эллипсометрической порометрии. Эти кривые показывают (см. кривую 2, рис. 5), что произошло уменьшение среднего радиуса пор от 4.6 нм до 2.2 нм, при полном отжиге. 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 (сомкнулись с порой большего размера). Интересно отметить, что если отжиг проводить не полностью – при температуре около 200 °C - то видно (кривая 3, рис. 5), что происходит уменьшение пор радиусом 4.6 нм до 3.4, в то время как доля пор радиусом 1.35 нм меняются незначительно.

Фрактальность как важная структурная характеристика пленок. Как правило, фрактальными являются поверхности, получаемые при диффузионно-контролируемых процессах. Поверхностная

фрактальная размерность используется как характеристика шероховатости поверхности и может изменяться в диапазоне  $2 \le D \le 3$ . Введение, помимо пористости, фрактальности как характеристики пленок дает дополнительную информацию об их структуре, а также о механизме роста. Это можно увидель на примере пленок, полученных осаждением из газовой фазы при разных условиях.

Показанные ранее особенности формирования пористой струкуры хорошо коррелируют с результатами исследования геометрических характеристик поверхности. На рис. 6 показана величина n<sub>m</sub> площади молекул σ для слоев, полученных при температуре 150 °C и давлениях 66.7, 106.6, 160.0 Па. Полученные значения удовлетворяют соотношению



Рис. 6. Логарифмическая зависимость числа молей адсорбата от площади адсорбируемой молекулы для пленок, выращенных при разных давлениях. 1 - 66.7 Па, 2 - 106.6 Па, 3 - 160.0 Па.

 $n_m = \sigma^{-D/2}$  при значениях D=2.92 (p=66.7 Па), D=2.78 (p=106.6 Па), D=1.84 (160.0 Па). Видно, что поверхность слоев в диапазоне используемых эталонов площади при p = 66.7 и p = 106.6 Па фрактальна. Фрактальная размерность этих слоев близка к 3, а это означает, что поверхность настолько неровна и пориста, что практически занимает некую объемную область. Неровности на этих поверхностях по размерам сравнимы с размерами адсорбированных молекул. В том же диапазоне эталонов площади фрактальная размерность слоев, полученных при p=160.0 Па, близка к 2, а это означает, что неровности, шероховатости пленки значительно крупнее, чем размер адсорбируемых молекул. Это хорошо согласуется с данными порометрии, что в таких слоях отсутствуют мелкие поры, и подтверждает наше предположение о том, что при p=160.0 Па слои образуются из достаточно крупных и плотных частиц.

Таким образом, во второй главе показано, что осаждение тонких пленок SiO<sub>2</sub> окислением моносилана представляет собой многостадийный процесс, протекающий по двум конкурирующим маршрутам: полимеризация в газовой фазе и адсорбция с химическими превращениями на уже образовавшейся поверхности. Условиями газофазных превращений и соотношением маршрутов определяются структура и свойства образующихся пленок. При температуре вблизи 200 °C в

образующейся пленке происходят структурные превращения. Показано, что важной структурной характеристикой тонких пленок, помимо пористости, является их фрактальность.

<u>В третьей главе</u> описаны тонкие пленки с функциональными группами. Для изучения общих механизмов адсорбционных взаимодействий в тонких пленках необходимо вводить в структуры пленок различные функциональные группы, чтобы 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. Процесс модифицирования можно совместить с синтезом пленки, например, при поликонденсации разнообразных замещенных силанов. Мы исследовали поликонденсацию диэтиламинопропилтриэтоксисилана (ДЭАПТЭС) -  $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$ .

В завершающем разделе этой главы рассмотрены молекулярные и химические взаимодействия при специфической адсорбции и диффузии в тонких пленках с разными поверхностными функциональными группами.

Для встраивания в твердотельную силоксановую матрицу разных функциональных групп используют ряд методов: золь-гель технологию, модифицирование силикагелей из жидкой и газовой фаз, нанесение слоев Ленгмюра-Блоджетт. Например, для селективной адсорбции диоксида серы SO<sub>2</sub> необходимо встроить в пленку аминные группы. 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.

Были изучены молекулярные взаимодействия при селективной адсорбции SO<sub>2</sub> на модифицированных слоях, полученных по золь-гель технологии.

В качестве исходного вещества для синтеза модифицированных полисилоксановых слоев использовали диэтиламинопропилтриэтоксисилан (ДЭАПТЭС) - (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Поликонденсацию проводили в присутствии катализирующих добавок – уксусной кислоты, воды или щелочи (NaOH). Полученные растворы наносили на подложки и высушивали. Проводили ИК спектроскопическое исследование полученных пленок и изучали их пористость методом адсорбционной порометрии.

Пористость слоев оценивали по показателю преломления, используя уравнения Клаузиуса -Моссотти. Общая пористость составляла 10–40 %, в зависимости от метода высушивания. Распределение пор по размерам зависело от скорости полимеризации, которая определялась кислотностью среды. Наибольшие по размерам поры наблюдались в слоях, полученных из

раствора с добавками кислоты. В слоях, полученных без добавок, имеется большой процент мелких пор.

Размеры образовавшихся при коагуляции кластеров определяют пористую структуру получаемых пленок. Константу скорости коагуляции мы оценивали на основании численного решения системы коагуляционных уравнений Смолуховского; полученное значение в нейтральном растворе составляет  $K \sim 10^{-26}$  м<sup>3</sup>c<sup>-1</sup>, в присутствии кислоты константа скорости увеличивается до  $K \sim 10^{-22}$  м<sup>3</sup>c<sup>-1</sup>. Это указывает на медленную коагуляцию. Процесс протекает в кинетической области. Если бы процесс лимитировался диффузией, то константа скорости реакции составила бы  $K \sim 10^{-19} - 10^{-20}$  м<sup>3</sup>c<sup>-1</sup> ( $K = 4\pi DR$ , где D - коэффициент диффузии).

Методом ЭАП были исследованы адсорбционные свойства полученных слоев. Эти слои имеют удельную поверхность около 550 м<sup>2</sup>/г, с характерным радиусом пор около 2.5 нм. Это позволяло думать, что скорость селективной адсорбции на таких пленках будет определяться совокупностью протекания двух процессов с различающимися постоянными времени: (1) относительно быстрый процесс заполнения адсорбционных центров И установления адсорбционного равновесия на наружной поверхности слоя и (2) замедленный процесс проникновения молекул газа-реагента вглубь слоя. В качестве газа-реагента для исследования селективной адсорбции был выбран диоксид серы, поскольку в пленке присутствовали замещенные аминные группы, взаимодействующие с SO<sub>2</sub>. С увеличением размера пор и удельной поверхности скорость адсорбции на второй стадии увеличивается. Для пленок, полученных при гидролизе в нейтральной среде (имеющих наименьший размер пор), наблюдается наименьшая скорость второй стадии. И наоборот, при использовании полимера с крупными порами, полученного при гидролизе в кислой среде, вторая стадия наиболее короткая по времени и быстрая по скорости.

Экспериментально (методом эллипсометрии) показано, что взаимодействие молекул SO<sub>2</sub> с центрами диэтилпропиламина, встроенными в матрицу полисилоксанового геля, представляет собой процесс обратимой адсорбции. В слоях, полностью проницаемых для молекул SO<sub>2</sub>, происходит значительное изменение показателя преломления пленки ( $\Delta n = 0.03$ ), что указывает на образование донорно-акцепторной связи в комплексе рецептор-агент. Это было подтверждено при ИК-спектроскопическом исследовании.

При адсорбции SO<sub>2</sub> на исследуемых пленках происходит изменение дипольного момента, что подтверждает факт образования донорно-акцепторной связи. При помощи электрофизических измерений было установлено, что дипольный момент свободного рецепторного центра равен ~2.66D, а при адсорбции SO<sub>2</sub> увеличивается до ~4.02D.

Анализ процессов взаимодействия диоксида серы со слоем алкилполисилоксана (АПС) можно провести при помощи следующей модели: исследуемая система представляется в одномерном приближении - координата X направлена перпендикулярно границе газ - слой АПС в глубину слоя. Слой имеет начальную толщину d. Вертикальная ось характеризует распределение концентрации c комплекса диэтилпропиламина с SO<sub>2</sub> в глубине слоя. В некоторый момент времени t после напуска SO<sub>2</sub> в системе установится распределение концентрации, 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<sub>2</sub> 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 адсорбционно-десорбционного равновесия, формируется поток из граничного слоя  $X^*$  в глубь пленки.

Эффективный коэффициент диффузии можно оценить, исходя из представления, что диаметр пор в слое АПС меньше длины свободного пробега молекул (условие кнудсеновского протекания) и равен коэффициенту газопроницаемости [7]:  $D' = 1.27 \times 10^3 (T/M)^{1/2} (N R^3/\chi)$ , где T – температура (K), M – молекулярная масса SO<sub>2</sub>, R–радиус пор (~2.5 нм), N – число пор на единицу площади (2.2  $10^{13}$  см<sup>-2</sup>),  $\chi$  - коэффициент извилистости (~3). Оценка дает:  $D' \sim 1.10^{-5}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>.

Протяженность сквозных пор в полисилоксановых слоях, измеренная методом ЭАП, составляет 60-80 нм. Полученная нами величина газопроницаемости D' позволяет оценить 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  $10^{-10} - 10^{-11}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>.

Таким образом, выполнено исследование динамики и кинетики взаимодействия рецепторагент на примере системы третичный амин – диоксид серы и предложена модель, описывающая совокупность процессов, протекающих в полисилоксаналкильной пленке, в матрицу которой встроены рецепторные группы. Показано, что пористость слоев, полученных по золь-гель технологии, зависит от скорости поликонденсации, которая, в свою очередь, определяется кислотностью среды. Адсорбционные свойства полученных слоев зависят от их пористости. Такие пленки могут быть использованы в качестве чувствительного слоя твердотельных газовых сенсоров для анализа содержания диоксида серы в атмосферном воздухе.

Аналогичная модель была нами применена для описания процессов диффузии и химического взаимодействия в пленках упорядоченной структуры. Пример таких процессов - сульфидирование пленок Ленгмюра-Блоджетт. Исследовалось взаимодействие пленок бегенатов цинка, кадмия и

меди с газообразным сероводородом. Было обнаружено, что пористость исходных пленок бегенатов металлов хорошо коррелирует с размером ионов металлов: чем больше ион, тем больше общая пористость пленки. Поэтому в данном случае, в отличие от случая получения пленок, не содержащих ионы металлов, величина поверхностного давления  $\pi$ , при котором происходит перенос пленки с субфазы на подложку, не является главным параметром, определяющим структуру пленки. Пористость пленки зависит от размера присутствующего в ней катиона.

При взаимодействии солей бегеновой кислоты с газообразным сероводородом происходит образование сульфида соответствующего металла и свободной бегеновой кислоты. За переходом соли в кислоту мы наблюдали с помощью ИК-спектроскопии. С увеличением времени взаимодействия наблюдается уменьшение полосы поглощения при  $v_1 = 1550$  см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям СОО<sup>-</sup> группы в соли, и появление новой полосы поглощения при  $v_2=1700$  см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям СОО+ группе кислоты. При помощи эллипсометрии и в электрофизических измерениях нами было показано, что при сульфидировании бегенатов образуются несферические кластеры сульфидов металлов.

Одно из интереснейших применений такие нанокластеры могут найти в электронтранспортных реакциях, например, протекающих в газовых датчиках, где образовавшаяся электрон-дырочная пара может взаимодействовать с адсорбированной молекулой.

В четвертой главе описан разработанный автором метод непосредственного измерения сил межмолекулярных взаимодействий на поверхности тонких пленок при помощи кварцевых микровесов. Измеряется сила отрыва адсорбированной частицы от поверхности пленки. Знание сил связывания важно при разработке биосенсоров, когда по силе связывания можно распознавать присоединенную частицу. Суть метода заключается в воздействии механических колебаний кварцевого резонатора (с увеличивающейся амплитудой) на поверхность с адсорбированными на ней микрочастицами. Отрыв частицы сопровождается акустическим щелчком, который отчетливо регистрируется с помощью микрофонного датчика - того же самого пьезоэлектрического устройства, применяемого как чувствительный микрофон, настроенный на третью гармонику. В одном эксперименте этот метод дает усредненный результат по многим взаимодействиям, то есть позволяет получить точные данные за одно измерение. Отрывающая сила является функцией амплитуды управляющего напряжения, подаваемого на кварц. В эксперименте увеличивали амплитуду сдвиговых колебаний путем увеличения управляющего напряжения от 0 до 10 В. Было изучено неспецифическое взаимодействие (система латекс – золото), водородные связи (взаимодействия в системе стрептавидин – биотин), а также ковалентное взаимодействие (амидная

связь). Кроме того, метод был применен для прямого детектирования вирусов и фагов. На рис. 7 показана зависимость интенсивности сигнала от числа вирусов на поверхности.



Рис. 7. Зависимость интенсивности сигнала от числа вирусов.

Последовательные 10-кратные разбавления HSV1 gD<sup>+</sup> (буферным раствором). Проба объемом 1 мкл выдерживалась 40 мин при комнатной температуре на кварцевом резонаторе, покрытом анти-gD IgG моноклональными антителами. Прерывистой горизонтальной линией показан уровень шума.

Пунктирной линией показан уровень собственных шумов. Из рисунка видно, что метод достаточно чувствителен и позволяет определять единичные вирусы.

Таким образом, разработан новый чувствительный, простой и экономичный метод определения силы связи частиц с поверхностью тонкой пленки. Помимо химии и физики поверхности, метод нашел применение в биологии и медицине (под названием REVS, в частности для детектирования вирусов и фагов.

<u>Глава 5</u> посвящена теоретическому описанию адсорбционных взаимодействий на молекулярном уровне. Квантовохимический расчет взаимодействия между молекулой адсорбата и молекулами поверхности пленки позволяет получать результаты, непосредственно связанные с теми характеристиками адсорбционного взаимодействия, которые можно измерить при помощи спектральных методов. Поэтому сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными может служить критерием корректности применяемых при вычислении допущений и упрощений.

#### Квантовохимическое исследование специфических адсорбционных взаимодействий.

При специфической адсорбции на поверхности адсорбируемая молекула связывается с атомами поверхности, при этом происходит некоторая перестройка электронной структуры поверхностных атомов. Квантовохимическими методами можно рассчитать геометрические и энергетические характеристики такой перестройки. Возможность учета данных эксперимента в качестве параметров модели предоставляют полуэмпирические методы расчета.

Был проведен поиск селективных рецепторов при помощи моделирования адсорбционного комплекса с газами (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O и т.д.). Расчет проводили квантовохимическими

полуэмпирическими методами MNDO/PM3, а также методом молекулярной механики MM2. Такой расчет позволяет получить данные о геометрии молекулы, дипольном моменте, теплоте образования. Результаты моделирования были проверены при экспериментальном изучении адсорбции.

Проверка результатов моделирования. Процедура проверки проводилась на замещенных аминах - (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> показаны в Табл. 3. Рассчитывали АК SO<sub>2</sub> с этими соединениями. Результаты моделирования сравнивали с экспериментальными результатами, полученными как нами, так и другими авторами. Моделирование показывает, что выигрыш энергии при образовании АК увеличивается при замещении атома водорода аминогруппы метильной и этильной группой; соответствующая длина связи в АК при этом уменьшается. Результаты моделирования были подтверждены экспериментальными данными, т.е. самый выгодный рецептор содержит две этильных группы. Данные, полученные моделированием, приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Вычисленные энергии образования и дипольные моменты АК, образованного SO<sub>2</sub> и аминами с различными заместителями.

Заместители R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	H,H	H,Me	H,Et	Me,Me	Et,Et
ΔЕ(кДж/моль)	15.75	20.24	18.23	20.28	23.80
ΔD (Дебай)	3.34	2.31	2.34	3.65	4.23

Как было сказано выше, образование АК вызывает существенное изменение дипольного момента. Дипольный момент комплекса SO<sub>2</sub> с ДЭАПТЭС равен ≈4.02D. Это вполне сравнимо с величиной, полученной при моделировании АК (4.23D).

Моделирование взаимодействия пленок N-оксидов с короткоживущими свободными радикалами. Интересную возможность экспериментально проверить результаты полуэмпирических оценок по вышеописаной методике предоставляет реакция улавливания короткоживущих свободных радикалов – спиновое улавливание. При присоединении радикала к молекуле спиновой ловушки (СЛ) - нитрона 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 Н, если таковые есть в бета-положениии к радикальному центру). По виду этого ЭПР-спектра можно идентифицировать уловленный радикал, а в некоторых случаях (при наличии в молекуле ловушки двух неэквивалентных нитронных групп) и установить направление присоединения. Этим самым нитроксильные радикалы дают возможность экспериментальной проверки теоретических оценок реакционной способности.

Рассматривается модельная ситуация – физическая адсорбция короткоживущего свободного радикала на молекуле нитрона. Рассчитываются малые изменения уровней энергии молекулы нитрона при приближении радикала. Затем проводится сравнение энергии невозмущенной молекулы нитрона, адсорбционного комплекса (АК) и продукта присоединения радикала – спинового аддукта. Относительное расположение этих трех уровней позволяет сделать вывод о возможности протекания спинового улавливания. Так, было проведено моделирование реакционной способности динитрона (2-фенил-гексагидрохиноксалин-1,4-диоксида) по отношению к разным радикалам.



Реакцию присоединения радикала рассматривали через образование АК. Моделирование показало, что этот динитрон образует АК с радикалами по положению 3. На рис. 8 показаны энергетические диаграммы реакций для различных радикалов: OH, CH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH. Хотя образование АК с радикалом ОН выгодно по энергии (рис. 8, ОН), для образования конечного продукта (присоединение ОН в положение 3) необходима энергия ~ 126 кДж/моль, а это означает, что вероятность такой реакции очень мала, и аддукт с радикалом ОН по положению 3 практически не образуется. В случае гидроксиметильного радикала (см. рис. 8, CH<sub>2</sub>OH) 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. 8, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH), но при образовании аддукта выигрыш энергии составляет 38 кДж/моль. Таким образом, на основании расчета можно сказать, что наиболее выгодно присоединение гидроксиэтильного радикала в положение 3. Присоединение гидроксиметильного радикала также возможно по этому положению, но концентрация образующегося аддукта будет намного меньше. На рис. 9 приведены экспериментальные спектры ЭПР спиновых аддуктов гидроксильного, гидроксиметильного и гидроксиэтильного радикалов с динитроном. Видно, что в случае ОН сигнал отсутствует, а в случае С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>OH сигнал самый интенсивный. Таким образом, результат расчета полностью подтверждается экспериментом.

Экспериментальная проверка предсказаний реакционной способности ряда нитронов по отношению к радикалам разных видов показала, что предложенный метод во всех случаях правильно предсказывает структуру адсорбционного комплекса (место присоединения радикала) и продуктов при улавливании короткоживущих радикалов из газовой фазы ловушкой, нанесенной в виде тонкой пленки.





Рис. 9. Примеры экспериментальных ЭПР спектров спиновых аддуктов динитрона с различными радикалами.

Рис. 8. Энергетическая диаграмма образования адсорбционных комплексов и спиновых аддуктов свободных радикалов ОН, CH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH с динитроном

Моделирование реконструкции поверхности диоксида кремния, стимулированной адсорбционным взаимодействием. Моделирование структуры адсорбционного комплекса проводилось методом молекулярной механики (MM2). В качестве исходной молекулы для расчетов брался фрагмент кристобалита, который по своей структуре близок к термическому оксиду SiO<sub>2</sub> [5]. Оптимизацию структуры этого фрагмента проводили полуэмпирическими MNDO/PM3 методами. В таблице 3 показаны результаты расчетов изменения углов Si-O-Si как исходной молекулы, так и при адсорбции молекулы H<sub>2</sub>O (AK). Для остальных газов поведение примерно такое же.

Таблица 3. Изменение углов Si-O-Si связи при адсорбции газа.

AK	138.8	152.8	156.3	149.9	148.9	166.6
Молекула SiO <sub>2</sub>	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

Видно, что в среднем угол Si-O -Si увеличивается на 3-16°.

Для различных газов были также выполнены расчеты  $\Delta H$  и кратности связи *p*, характеризующей  $d\pi$ -*p* $\pi$ - перекрывание.

Анализ процессов при адсорбции и десорбции показал, 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 °C составляет  $\approx 58.0\pm 6.3$  кДж/моль. Аналогичным образом определенная величина энергии активации процесса десорбции составляет  $\approx 16.3\pm4.2$  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 [8] и сделал вывод о возможности эндотермической адсорбции. Результаты нашей работы показывают, что при реализации этой модели теплота адсорбции  $\Delta H \approx 41.9$  кДж/моль, что хорошо совпадает с расчетными величинами. Адсорбция NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, HF и H<sub>2</sub>O на SiO<sub>2</sub> при температурах >250 °C протекает практически безактивационно и имеет обратимый характер.

Эндотермический эффект процессов при T < 200  $^{\circ}$ C и выраженная неспецифичность адсорбции газов с весьма различными химическими свойствами дают возможность видеть причину наблюдаемых закономерностей в изменении структуры приповерхностной области SiO<sub>2</sub>, которое стимулируется адсорбированным газом.

Структурный переход на поверхности пленки SiO<sub>2</sub> можно объяснить с учетом перераспределения зарядов и 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, которое лежит в диапазоне от 135 до 166° (см. Таблицу 3). Изменение угла сопровождается перераспределением зарядов на атомах Si и O, и наоборот - изменение ионности связи Si-O вызывает изменение угла связей Si—O—Si. Это и есть причина наблюдаемого эндотермического эффекта адсорбционного взаимодействия.

Адсорбционная связь на дегидроксилированной поверхности SiO<sub>2</sub> образуется за счет смещения неподеленной пары молекулы адсорбата на вакантную 3d-орбиталь кремния. При образовании связи на атоме Si появляется эффективный отрицательный заряд, что приводит к

перестройке связей у ближайщих кремний-кислородных тетраэдров, при этом увеличиваются углы Si-O-Si и сокращаются межатомные расстояния. Это подтверждается экспериментальными данными, которые мы получили методом РФЭС: при повышении температуры от комнатной до 200 °C величина химического сдвига линии Si2p (104.4 эB) возрастает на 0.3 эB, что свидетельствует о возрастании эффективного отрицательного заряда на атоме кремния. Моделирование подтверждает увеличение угла Si-O-Si при адсорбции; увеличение кратности связи указывает на увеличение  $d\pi$ - $p\pi$ - перекрывания.

Экспериментально эти особенности наблюдаются как уменьшение толщины слоя и увеличение показателя преломления при адсорбции. Такая реконструкция и определяет эндотермический эффект адсорбции. По оценкам, проведеным нами из эллипсометрических измерений, реконструкция поверхности, вызванная адсорбционным взаимодействием, распространяется на слой толщиной около 1 нм.

Потенциальная кривая выше температуры 250 °С имеет обычный вид, характеризующий процесс с небольшой теплотой адсорбции. Адсорбционная емкость поверхности уменьшается при увеличении  $d\pi$ – $p\pi$ - перекрывания из-за уменьшения способности атомов Si к образованию донорно-акцепторных связей с адсорбатом.

Таким образом, мы показали, что, используя существующие полуэмпирические методы расчета структуры и энергии адсорбционного копмлекса, можно достаточно надежно предсказывать адсорбционную и реакционную способность широкого круга веществ. В частности, такое нестандартное применение существующих методов позволяет проводить подбор рецепторов для селективной адсорбции газов, спиновых ловушек для улавливания короткоживущих радикалов.

#### Выводы

1. Создан новый неразрушающий метод адсорбционной порометрии с использованием эллипсометра исследования микропор В твердых для мезо-И тонких 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. Впервые 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<sub>2</sub>, 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. Показано, что при окислении моносилана кислородом добавление аммиака вызывает увеличение степени превращения силана, если температура осаждения ниже 170-200 °C, и практически не влияет на реакцию при температуре выше 200 °C. Роль аммиака заключается в уменьшении концентрации (связывании) газофазных продуктов окисления силана (например, H<sub>2</sub>O), участвующих в образовании полимерного продукта.

5. При исследовании адсорбции газов на дегидратированных пленках диоксида кремния было установлено наличие структурной перестройки в пленке при температуре около 200 °C. Перестройка осуществляется благодаря лабильности Si-O-Si связей. Квантовохимический расчет подтвердил, что именно увеличение угла Si-O-Si приводит к увеличению  $\pi$ -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.

#### Список цитированной литературы.

Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 406 с.
 Дульцев, Ф.Н. Структура адсорбционного комплекса: моделирование и эксперимент / Ф.Н. Дульцев // Журн. структур. химии. – 2006. – Т. 47. – № 3. – С. 575–577.

3. Дубинин, М.М. Сорбция и структура активных углей / М.М. Дубинин, Е.Д. Заверина, Л.В. Радушкевич // Журн. физ. химии. – 1947. – Т. 21. – № 11. – С. 1351–1362.

4. 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.

5. Gerber, Th. The structure of silica glass. / Th. Herber, B. Himmel // J. Non. Cryst. Solid. – 1986. – V. 83. – P. 324–334.

6. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей. / Я.И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 592 с.

7. Франк-Каменецкий, Д.Ф. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.Ф. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1987. – С. 132.

8. De Boer, J.H. Endothermic chemisorption and catalysis / J.H. De Boer // Adv. Catal. – 1957. – 9. – P. 472–479.

#### Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Бакланов, М. Р. Адсорбционная порометрия слоев SiO<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> 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, Φ. 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.

 Изменение свойств дегидроксилированной поверхности слоев SiO<sub>2</sub> 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.

 Dultsev, F.N. IR spectroscopic study of SO<sub>2</sub> 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.
 Васильева, Л.Л. ИК спектроскопическое исследование адсорбции SO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>- 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<sub>2</sub>S with cadmium, zinc and copper behenates / F. N. Dultsev, L. L. Sveshnikova // Thin Solid Films. – 1996. – V. 288. – P. 103–107.

 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 SiO<sub>2</sub> при химическом осаждении из газовой фазы / Л. Л. Васильева, Φ. Н. Дульцев, Л. А. Ненашева // Поверхность. – 1998. – Т. 13. – С. 1171–1180.

16. Dultsev, F.N. Irregular surface and porous structure of SiO<sub>2</sub> 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.

 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.

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 SiO<sub>2</sub> 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. – Р. 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. - N7/8. - P.4070-4073.

43. Дульцев, Ф.Н. Поверхностная реконструкция диоксида кремния, стимулированная адсорбционным взаимодействием / Φ. Н. Дульцев // Журнал структур. химии. – 2007. – Т. 48. – N 2. – С. 236–241.