

06

Изучение структуры многослойных ленгмюровских пленок методами конфокальной лазерной сканирующей и атомно-силовой микроскопии

© В.В. Розанов, А.А. Евстапов, А.Л. Буляница

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский академический университет —
научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург
E-mail: rozan-vv@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 июня 2011 г.

Анализируются особенности получения информации о структуре многослойной органической пленки исходя из ее оптических свойств и рельефа поверхности. В качестве объекта исследования используется пленка Ленгмюра–Блоджетт преполимера (соли полиамидокислоты). Обсуждается предположение, что на формирование объема пленки оказывают влияние неоднородности в структуре ее слоев.

Развитие современных технологий изготовления наноразмерных слоев и пленок (самоорганизующихся монослоев, пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), Ленгмюра–Шефера (ЛШ) и др.) открывает новые возможности для разработки быстродействующих и высокочувствительных сенсорных систем.

Одно из перспективных направлений использования тонких пленок, в том числе полученных по методу ЛБ, является их применение для создания биосенсоров. В частности, в работах [1–3] сообщается о разработке методов изготовления тонких пленок для биосенсорных элементов с включением таких биологических структур, как антигена, аминокислоты, ферменты, белки и ДНК. В работе [4] показано, что биомолекулы, иммобилизованные в пленки ЛБ и ЛШ, в значительной степени сохраняют свои функциональные характеристики.

Важное место при создании чувствительных элементов на основе наноразмерных многослойных пленок уделяется контролю их надмоле-

кулярной архитектуры, включая оценку однородности пленок, наличия посторонних органических и неорганических включений, равномерности толщин слоев пленки.

Таким образом, первостепенной задачей является выбор адекватных подходов, способных выявить причины, влияющие на формирование структуры пленки.

Наиболее подходящим для этой цели может стать метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ). Следует отметить, что оптические изображения пленок ЛБ, вследствие их малой толщины, содержат комплексную информацию об оптических свойствах пленки и подложки из-за отражения лазерного пучка от границ раздела сред „воздух–полимер“ и „полимер–подложка“, а также рассеяния на материале пленки, что затрудняет интерпретацию полученных результатов. В этой связи дополнительным источником информации могут стать изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Ранее в работах [5,6] уже затрагивались вопросы сочетания этих методов для исследования структуры поверхности пленок, когда вывод о формировании структуры пленки ЛБ основывался на анализе структурных элементов ее поверхности.

В данной работе для получения представления о надмолекулярной структуре пленки предлагается исследовать ее оптические свойства в зависимости от числа слоев и проанализировать их с учетом данных о форме, размерах и распределении элементов, составляющих поверхностный слой пленки.

В качестве объекта исследования рассмотрены пленки ЛБ (из 1, 5, 11, 29 слоев) преполимера (соли полиамидокислоты) [6], сформированные на кремниевой подложке. Исследование структуры пленок осуществлялось посредством сравнения полученных методами КЛСМ и АСМ изображений с участка поверхности $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. На конфокальном сканирующем микроскопе „Leica TCS SL“ (Leica, Германия) измерения проводились в отраженном свете на длине волны 488 nm с применением объектива 63×1.32 HCX PLAPO фирмы „Leica“. На атомно-силовом микроскопе „Смена“ (НТ-МДТ, Россия) использовался полуконтактный режим сканирования.

Оптическое изображение однослойной пленки (рис. 1, *a*) свидетельствует о неоднородности ее структуры, что характеризуется темной 1 и светлой 2 областями на изображении и может быть следствием разной толщины нанесенного на подложку слоя. Кроме того, локальные

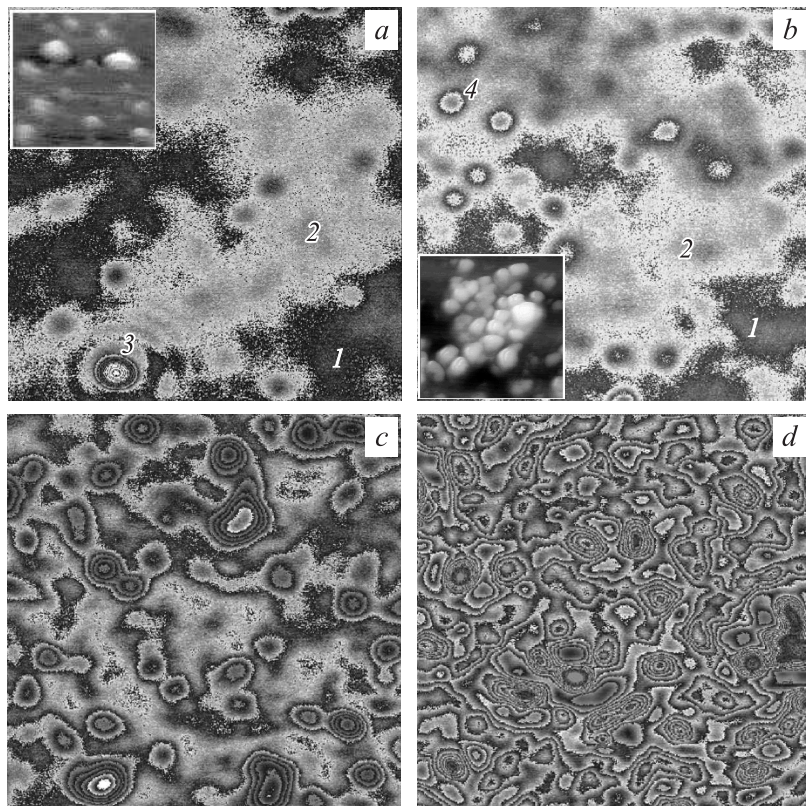


Рис. 1. КЛСМ-изображения ($15 \times 15 \mu\text{m}^2$) структуры 1- (*a*), 5- (*b*), 11- (*c*), 29-слойных (*d*) пленок ЛБ. На вкладках АСМ-изображения: *a* — $1 \times 1 \mu\text{m}^2$; *b* — $0.6 \times 0.6 \mu\text{m}^2$.

участки в виде темных пятен на светлой области можно трактовать как намечающиеся неоднородности, а участок изометрической формы 3 с четкими границами является, вероятно, отражением от дефекта поверхности подложки.

Если на оптическом изображении однослойной пленки неоднородности имеют единичный характер и нечеткую форму отображения,

то на изображении пленки толщиной в пять слоев (рис. 1, *b*) можно уже выделить отдельные неоднородности 4 с характерными формами и латеральными размерами. Изображение рельефа этих пленок, полученное методом АСМ, показывает, что неоднородности на поверхности пятислойной пленки (вкладка на рис. 1, *b*) состоят из более мелких деталей, сопоставимых по размеру со структурообразующими элементами однослойной пленки (вкладка на рис. 1, *a*).

При дальнейшем увеличении числа слоев количество неоднородностей в объеме пленки растет. Из оптического изображения (рис. 1, *c*) пленки толщиной в 11 слоев видно, что неоднородности заполняют примерно половину кадра и их можно классифицировать по форме и размерам. На оптическом изображении (рис. 1, *d*) пленки толщиной в 29 слоев уже вся структура выглядит как совокупность неоднородностей.

Поскольку наблюдаемый рост неоднородностей может быть следствием как неравномерности расположения слоев относительно друг друга в объеме пленки, так и неравномерности расположения элементов в структуре отдельного слоя, представляется целесообразным оценить рельеф поверхности пленок с различным количеством слоев. В этом случае могут быть полезны гистограммы (рис. 2) распределения точек (N_D) рельефа поверхности пленок по высоте (H), косвенно характеризующие расположение надмолекулярных элементов в структуре ее поверхностного слоя.

Все гистограммы содержат выраженный пик в области малых значений высот неоднородностей, адекватно аппроксимируемый нормальным законом распределения. При этом гистограмма в целом представляет собой суперпозицию двух слагаемых: упомянутого выше пика и несимметричного слагаемого, моделирующего распределение рельефа в области больших высот. Вклад указанных слагаемых различен для пленок различной толщины. С ростом числа слоев суммарный коэффициент асимметрии гистограммы, рассчитанный на основе нормированного центрального момента третьего порядка, возрастает.

Выявлено, что для пленок толщиной в 1, 5, 11 и 29 слоев средняя высота неоднородностей поверхности (H_{aver}) растет прямо пропорционально увеличению числа слоев и составляет 1 (8.5 nm), 5 (13 nm), 11 (24 nm), 29 (42 nm) (рис. 3) при средней высоте неоднородностей подложки кремния (3.3 nm). Эта зависимость может быть приближенно

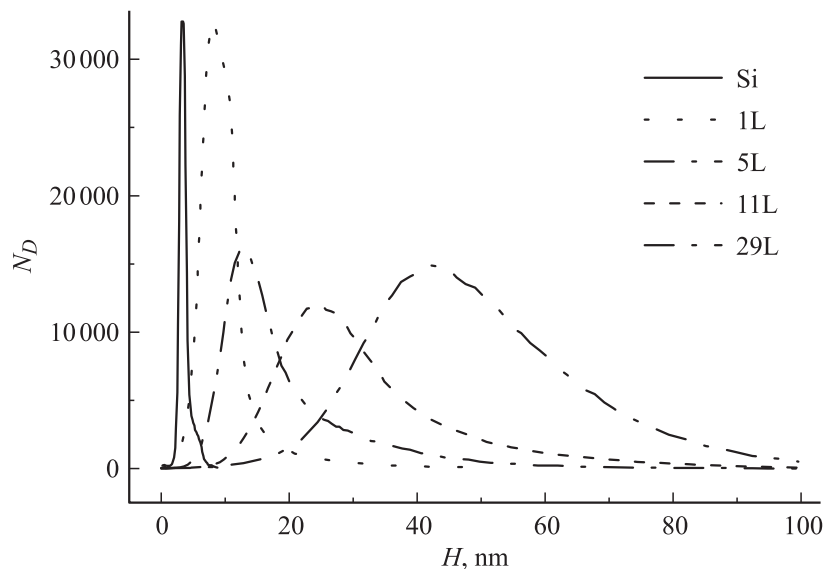


Рис. 2. Гистограммы АСМ-изображений поверхности подложки и пленок ЛБ.

аппроксимирована функцией

$$H_{aver} = k_1 + k_2 \times N_L,$$

где $k_1 = 8.114 \text{ nm}$, $k_2 = 1.197 \text{ nm}$, N_L — число слоев. Указанные коэффициенты рассчитаны по слагаемому, соответствующему пику нормального распределения. Линейность зависимости достаточно высока, так как выборочный коэффициент корреляции составляет 0.9925.

Если допустить формирование неоднородностей в структуре каждого слоя, то усредненный вклад слоев в формирование высоты рельефа (ΔH) может быть грубо оценен отношением средней высоты неоднородностей поверхности пленки к количеству слоев в пленке и составляет для 1-, 5-, 11- и 29-слойной пленок соответственно 8.5, 2.6, 2.18, 1.44 nm на слой (рис. 3). Уменьшение этого отношения по мере увеличения числа слоев может свидетельствовать об уплотнении структуры пленки при увеличении ее толщины. В частности, это может

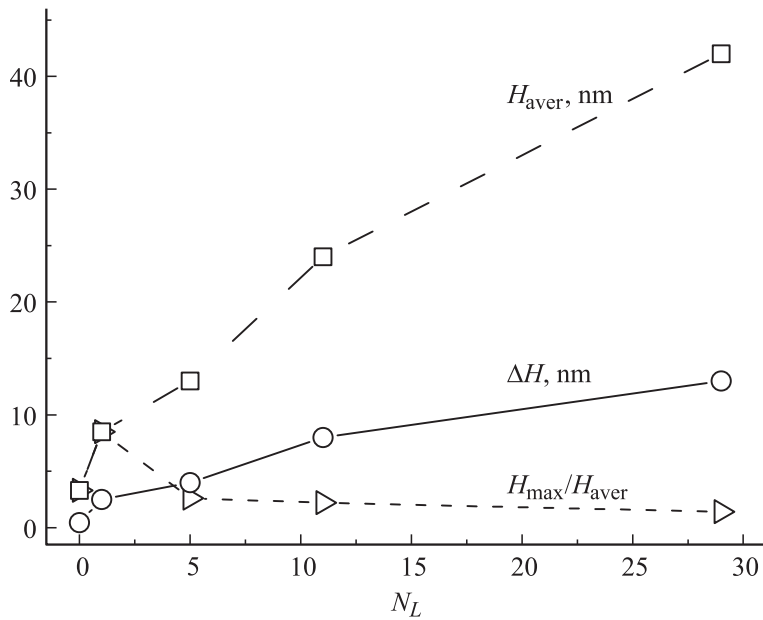


Рис. 3. Зависимость параметров рельефа поверхности (H_{aver} , ΔH и H_{max}/H_{aver}) от числа слоев (N_L).

означать, что неоднородности в соседних слоях могут формироваться в „противофазе“: увеличение неоднородности в слое статистически сопровождается уменьшением неоднородности в соседнем слое или слоях.

Кроме того, отношение максимальной высоты неоднородностей поверхности (H_{max}) к их средней высоте (H_{aver}) составляет 1 (3), 5 (4.6), 11 (4.1), 29 (2.4). Уменьшение величины отношения может свидетельствовать об укрупнении неоднородностей в латеральной плоскости пленки.

Описанную в работе последовательность измерений и расчетов, по нашему мнению, можно рассматривать как базовый алгоритм изучения надмолекулярной структуры пленок ЛБ с целью анализа особенностей формирования их рельефа и объема.

Список литературы

- [1] *Davis F., Higson S.P.J.* // *Biosensors and Bioelectronics*. 2005. V. 21 (1). P. 1–20.
- [2] *Siqueira J.R., jr., Caseli L., Crespilho F.N., Zucolotto V., Oliveira O.N., jr.* // *Biosensors and Bioelectronics*. 2010. V. 25 (6). P. 1254–1263.
- [3] *Ariga K., Nakanishi T., Michinobu T.* // *J. of Nanoscience Nanotechnology*. 2006. V. 6 (8). P. 2278–2301.
- [4] *Soloducho J., Cabaj J.* // *Sensors*. 2010. V. 10. P. 10298–10313.
- [5] *Розанов В.В., Евстратов А.А.* // *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34. В. 15. С. 43–48.
- [6] *Розанов В.В., Голоудина С.И., Евстратов А.А.* и др. // *Научное приборостроение*. 2009. Т. 19. № 1. С. 3–9.