

УДК 544.138

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО СИЛІЦІЮ АРЕНДІАЗОНІЙ ТЕТРАФТОРБОРАТОМ ТА ЙОГО ПОХІДНИМИ

Є. Ковальчук, О. Бейзик, О. Перевізник

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: kovalch@franko.lviv.ua

Проведено модифікацію монокристалічного силіцію арендіазоній тетрафторборатом та його похідними, описано утворення моно- та мультишарового покриття поверхні ковалентно прищепленими фенільними замісниками з функціональними групами. Наявність моно- та мультишарового покриття поверхні доведено термогравіметричним методом дослідження (дериватографія), електрохімічним деструктивним відновленням та вимірюванням крайового кута змочування модифікованої поверхні силіцію.

Ключові слова: монокристалічний силіцій, діазосполуки, дериватографія, арендіазоній тетрафторборат, 4-нітроарендіазоній тетрафторборат, 4-етиларендіазоній тетрафторборат, 4-гідроксиарендіазоній тетрафторборат.

Формування твердотільних переходів на основі Si (*n*-тип провідності) та струмопровідних органічних полімерів (*p*-тип провідності) є одним з пріоритетів розвитку енергозберіжних технологій у сучасній електронній промисловості [1–4].

Як об'єкти дослідження ми використовували кремній, легований фосфором (5 ppm P) з відносним питомим опором 10 Ом/см, плавикову та борфтористоводневу кислоти (о.с.ч.), решта реактивів – марки х.ч.

Проведено хімічну та електрохімічну модифікацію монокристалічного силіцію з *n*-типом провідності, легованого фосфором.

Хімічна та електрохімічна модифікація поверхні Si можлива тільки за наявності поверхневих –H, –OH, –OCH₃ груп, до появи яких (наприклад, –H) призводить обробка Si послідовно гідроксидом натрію (NaOH), соляною (HCl) та плавиковою (HF) кислотами [5]. Плавикова кислота реагує з поверхневими атомами кремнієвого субстрату по місцю дефектів (рис. 1).

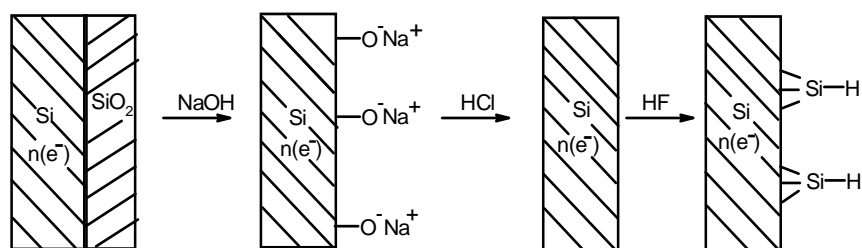


Рис. 1. Схематичне зображення процесу підготовки та активації поверхні монокристалічного силіцію

Каталізатором розкладу діазокатіона використовували Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2 , дрібнодисперсну мідь (каталізатор Гаттермана), дрібнодисперсний безвуглецевий Fe (карбонільне залізо).

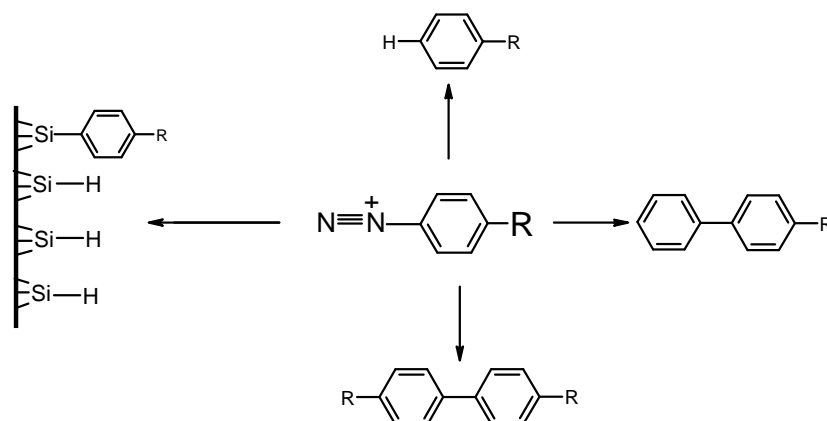


Рис. 2. Варіанти перебігу реакції каталітичного розкладу діазокатіону за наявності активованої поверхні силіцію

З урахуванням показаної на рис. 2 схеми, емпірично визначений за методикою [6] вихід прищепленого до поверхні заміщеного арильного модифікатора становить ~1,1 %.

Одним з методів підтвердження прищеплених фенільних компонентів є дериватографічний аналіз, який дає змогу виявити у випадку порошків силіцію дисперсність до 1 мкм, гравіметричний внесок прищеплених шарів у загальну картину термогравіметричної кривої деструкції зразка.

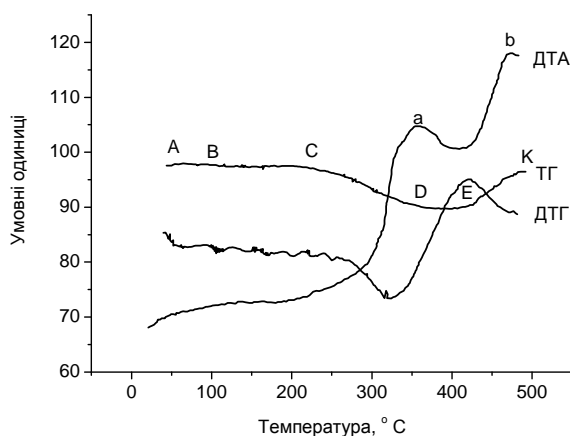


Рис. 3. Загальний вигляд дериватограми зразка дрібнодисперсного Si після модифікації фенілдіазоній тетрафторборатом, видалення залишків реакційного середовища і сушки у вакуумі за залишкового тиску 20 мм рт. ст.

Як показано на рис. 3, аналіз ТГ кривої дає змогу виокремити окремі відрізки:
 АВ – 20–75 °С – видалення залишків сорбованого ацетонітрилу;
 ВС – 75–235 °С – ділянка без відносних змін, визначає межі термостабільності прищепленого покриття;
 CD – 235–360 °С – ділянка втрати маси зразка – деструкція прищепленого моношару, втрата маси сягає ~ 0,3 % від маси зразка;
 DE – 360–410 °С – закінчення окиснювальної деструкції, йому також відповідає мінімум на ДТА кривій;
 ЕК – початок та інтенсивне окиснення силіцію, що супроводжується значним виділенням теплоти (максимум b на ДТА-кривій).

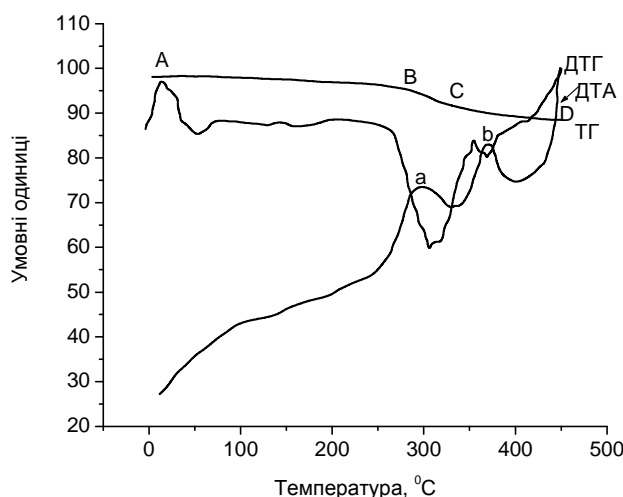
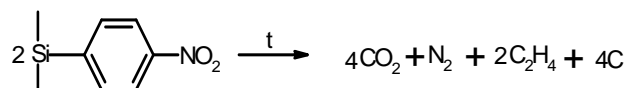


Рис. 4. Термогравіметричні криві порошкового Si після модифікації 4-нітрофенілдіазоній тетрафторборатом

На рис. 4. зображено ДТГ-криві Si, модифікованого 4-нітрофенілдіазоній тетрафторборатом. Аналіз ТГ-кривої дає змогу виділити дві ділянки втрати маси. Перша інтенсивна ділянка ВС інтенсивної втрати маси при $T = 270\text{--}310$ °С пов'язана з термічним розкладом нітросполуки. Другий невеликий максимум, який є одразу біля першого, може бути пов'язаний з накладанням процесу подальшого розкладу фенільного замісника і доокиснення продуктів розкладу.

ДТА-максимуми, які переплітаються з ДТГ-мінімумами, відображають теплові процеси, що відбуваються під час термодеструкції. Перший максимум характеризує окиснення арил-радикалів за таким рівнянням:



Другий невеликий максимум може бути пов'язаний з доокисненням елементарного вуглецю – продукту деструкції.

Загалом втрата маси цього зразка становила 0,33 %, що було розраховано за допомогою методу визначення мас для термогравіметрії.

Досліджено електрохімічну поведінку силіцію, модифікованого арендіазоній, 4-етил-, 4-гідрокси- та 4-нітробензедіазоній тетрафторборатом. Перехід від незаміщеного фенілдіазонієвого катіону до 4-етилбензедіазонієвого має наслідком зміщення максимуму струму відновлення на 0,20 В в додатний бік. Це означає, що етильний замісник має електродонорні властивості. Внаслідок цього відновлення 4-етилбензедіазонієвого катіона суттєво полегшується.

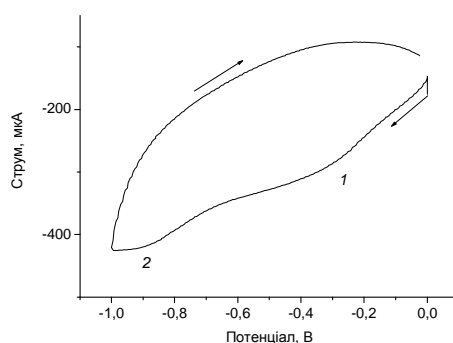


Рис. 5. Електрохімічне відновлення 0,01 М 4-нітрофенілдіазоній тетрафторборату на Si-електроді (допована сторона). Умови: безводний ацетонітрил, фоновий електроліт 0,1 М LiClO₄, швидкість сканування потенціалу – 50 мВ/с

Форма ЦВА нагадує вольтамперні криві для незаміщеного діазонієвого катіону (недопована сторона), хоч не чітко виражений максимум струму відновлення є в околі -0,3 В.

Модифікація поверхні кремнію може мати наслідком зміну гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні. Простим з апаратурного погляду методом оцінки ступеня гідрофільності поверхні є метод вимірювання крайових кутів змочування.

Показники крайових кутів змочування кремнієвих пластинок, модифікованих різними залишками арендіазонієвих катіонів

Арил компонент		Кут змочування, градуси
Si		38–43
Si		44–46
Si		48–52
Si		69–72
Si		83
Si		32–34

Виміряно крайові кути змочування кремнієвих пластинок, модифікованих різними залишками арендіазонієвих катіонів (див. таблицю). Порівняно з немодифікованою поверхнею Si найбільший крайовий кут спостерігали для випадку 4-гідроксифенільного замісника відповідної діазосолі. Причиною цього може бути високий ступінь покриття внаслідок утворення багат шарової поліфеніленової плівки, аналогічно до того, як спостерігали автори [5, 6]. Це узгоджується з тим, що у випадку незаміщеного фенільного кільця крайовий кут змочування мало відрізняється від немодифікованої поверхні кремнію. Унаслідок модифікації поверхні кремнію фенілдіазоній тетрафторборатом утворюється моношарове покриття.

1. *Webb L.J., Lewis N.S.* Comparison of the Electrical Properties and Chemical Stability of Crystalline Silicon(111) Surfaces Alkylated Using Grignard Reagents or Olefins with Lewis Acid Catalysts // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. P. 5404.
2. *Niwa D., Fukunaga H., Homma T.* et al. Adsorption of organic molecules by photochemical reaction on Cl:Si(1 1 1) and H:Si (111) evaluated by HREELS // *Chem. Lett.* 2005. Vol. 34. P. 520.
3. *Piva P.G., DiLabio G.A., Pitters J.L.* et al. Chemical methods for the hydrogen termination of silicon dangling bonds // *Nature.* 2005. Vol. 435. P. 658.
4. *Galli C.* Radical reactions arendiazonium ions: an easy entry into the chemistry of the aryl radical // *Chem. Rev.* 1988. Vol. 88. N 5. P. 765–792.
5. *de Villeneuve C.H., Pinson J., Ozanam F.* et al. Engineering of Si surfaces by electrochemical grafting of *p*-nitrobenzene molecules // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997. Vol. 451. P. 185.
6. *Allongue P., de Villeneuve C.H., Pinson J.* Application of organic monolayers formed on Si(111): possibilities for nanometer-scale patterning // *Electrochim. Acta.* 2000. Vol. 45. P. 3241.

MODIFICATION SURFACES OF MONOCRYSTALLINE SILICON BY ARENDAZONIYTETRAPHTORBORAT AND ITS DERIVATIVES

Ye. Koval'chuk, O. Beyzyk, O. Pereviznyk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: kovalch@franko.lviv.ua*

Modification of monocrystalline silicon by arendiazoniytetraphtorborat and its derivatives was carry out. The formation of mono- and multilayer surface coating by covalent grafting phenyl substituents with functional groups was shown. Differential thermal analysis, electrochemical reduction and measurement of boundary wetting angle were proved and presence of mono- and multilayer coating on the surface was shown.

Key words: 4-aminotiophenol, monolayer surface, quartz crystal microbalance, polyaniline, electrochemical oxidation.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СИЛИЦИЯ ПРОИЗВОДНЫМИ АРЕНДИАЗОНИЯ

Є. Ковальчук, О. Бейзык, О. Перевізник

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: kovalch@franko.lviv.ua*

Осуществлено модификацию монокристаллического кремния арендиазойтерафтороборатом и его производными, показано образование моно- и мультислоевого покрытия. Методом циклической вольтамперометрии исследовано поведение моношара, образованного 4-аминотиофенолом и осуществлено его восстановление. Установлено площади, которые занимает одна молекула 4-аминотиофенола на поверхностях Cu, Ag, Au. Установлено, что модифицированная таким образом поверхность обеспечивает более высокий ток окисления An при более низком потенциале, что даёт возможность синтезировать плёнки полианилина с наперёд заданными свойствами.

Ключевые слова: 4-аминотиофенол, монослой, кварцевый кристаллический микробаланс, полианилин, электрохимическое окисление.

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011