

Количественная оценка реакционной способности поверхности твердых тел на основе индуктивных постоянных

Ю.К.Ежовский

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(Технический университет)

190013 Санкт-Петербург, Московский просп., 26, факс (812) 112–7791

На основе макромолекулярной концепции строения твердых тел обсуждена возможность использования корреляционного анализа и значений индуктивных постоянных для количественной оценки реакционной способности поверхности твердых веществ и прогнозирования характера поверхностных реакций. Приведены результаты экспериментальных исследований реакционного ряда некоторых твердых оксидов и монокристаллических матриц, подтверждающие перспективность рассмотренного подхода.

Библиография — 33 ссылки.

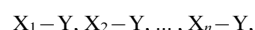
Оглавление

I. Введение	208
II. Макромолекулярная концепция поверхностных химических реакций и количественная оценка реакционной способности поверхности твердых тел по индуктивным постоянным	209
III. Индуктивный эффект кремнеземной матрицы и закономерности его изменения в процессе дегидратации	210
IV. Оценка индуктивного влияния остова ряда дисперсных оксидов	213
V. Количественная оценка реакционной способности гидроксильной поверхности монокристаллических матриц	214
VI. Влияние толщины оксидного слоя на активность силанольных групп поверхности кремния	215
VII. Заключение	217

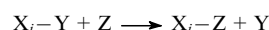
I. Введение

Активное развитие химии и технологии поверхности твердых тел связано с перспективами использования поверхностных низкоразмерных систем в различных областях техники и в первую очередь в таких, как микро- и нанoeлектроника, гетерогенный катализ, сорбционная техника. Успехи в области химических методов синтеза наноструктур во многом обусловлены возможностью прогнозирования на базе количественной теории характера поверхностных реакций. Одним из подходов к установлению количественной оценки реакционной способности поверхности твердых тел является использование корреляционного анализа, лежащего в основе количественной теории органических реакций,^{1,2} которая базируется на принципе линейности свободных энергий (ЛСЭ), выдвинутом И.Бренстедом и М.Поляни. Согласно данному принципу, используя эмпирические или экспериментально определяемые константы, можно предсказывать реакционную способность членов ряда изоструктурных соединений, имеющих однопотипный реакционный центр. По численным значениям констант можно сравнивать и прогнозировать равновесие и кинетику химических процессов с

участием таких соединений. Например, различные вещества, включающие однопотипные функциональные группы Y, объединяются в реакционную серию



для любого члена которой константа скорости реакции



однозначно зависит от природы X_i . Влияние X_i можно описать набором безразмерных констант. Это позволяет прогнозировать поведение различных соединений в химических процессах.

Качественно реакционную способность молекул X_i-Y можно описать, выявив механизм взаимодействия заместителя X_i и реакционного центра Y. Основные вклады в это взаимодействие вносят индуктивные, стерические, резонансные и другие эффекты. При рассмотрении конкретной химической реакции постулируется принцип независимости и аддитивности различных типов взаимодействия.^{1,2} Способность заместителя к тому или иному типу взаимодействия количественно характеризуется соответствующей константой, численное значение которой носит относительный характер, т.е. позволяет оценить влияние данного заместителя относительно «эталонного». Так, эффективную электроотрицательность заместителя обычно характеризуют константой σ_i , которая отражает индуктивный эффект этого заместителя. Качественные представления об индуктивном взаимодействии являются неотъемлемой частью классической электронной теории органических реакций. Однако это не означает, что к настоящему времени природа индуктивного эффекта полностью установлена. Наиболее распростра-

Ю.К.Ежовский. Доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии материалов и изделий электронной техники СПбГТИ (ТУ). Телефон: (812)259–4859, e-mail: office@tu.spb.ru
Область научных интересов: физическая химия поверхности, технология тонких пленок и наноструктур.

Дата поступления 27 февраля 2003 г.

ненная концепция этого явления — внутримолекулярная поляризация, передаваемая по цепочке связей. Такая поляризация, индуцируемая какой-либо заряженной или электроотрицательной группой, уменьшается по мере удаления от нее.

Количественно индуктивное влияние заместителей как формальный тип взаимодействия рассмотрено еще Гамметом и Тафтом.^{2,3} Для различных реакционных серий ими предложены однопараметровые корреляционные уравнения

$$\lg K_i = \lg K_0 + \rho \sigma_i, \quad (1)$$

где K_i и K_0 — константы равновесия (или скорости) реакций для замещенного и незамещенного членов ряда соответственно; ρ — коэффициент пропорциональности, отражающий чувствительность реакционного центра к воздействию заместителя в данной реакции. Первое слагаемое представляет ту часть свободной энергии реакции, которая не зависит от природы заместителя X .

Тафт полагал, что для строгого сопоставления индуктивных постоянных с электроотрицательностями необходимо рассматривать только одноатомные заместители. Однако при развитии количественной теории органических реакций Пальм¹ придал индуктивным константам универсальность и считал, что любой случай влияния индуктивного эффекта может быть описан уравнением

$$A = A_{XY} + \rho_Y \sigma_X, \quad (2)$$

где A — любая коррелируемая величина (например, $\lg K$). Это уравнение, по мнению Пальма, справедливо для варьируемого заместителя X_i любой сложности.

Опыт использования корреляции «строение — свойство», накопленный в химии органических и элементоорганических соединений,^{3–5} можно с успехом использовать при исследовании поверхностных процессов. Этому способствовало появление остовной модели строения твердых веществ и развитие химии надмолекулярных соединений.^{6–8} Подход, основанный на применении принципа ЛСЭ и корреляционного анализа в химии поверхности твердых тел, может стать базой для создания количественной теории поверхностных реакций.

В данной работе рассмотрены некоторые результаты, свидетельствующие о перспективности использования корреляционного анализа в химических исследованиях поверхности твердых тел для количественной оценки реакционной способности функциональных групп поверхностей дисперсных и монокристаллических матриц по их индуктивным постоянным. Возможности развиваемого подхода продемонстрированы на примере дисперсного кремнезема, оксидов бериллия, титана и алюминия, а также монокристаллического кремния.

II. Макромолекулярная концепция поверхностных химических реакций и количественная оценка реакционной способности поверхности твердых тел по индуктивным постоянным

В соответствии с остовной концепцией строения твердых тел⁶ любое твердое вещество можно представить как совокупность химически инертного остова и реакционноспособных функциональных групп поверхности (например, OH). Все поверхностные реакции с участием этих групп, не затрагивающие структуру остова, рассматривают как полимераналогичные превращения.⁷ В рамках формального подхода это позволяет применять принцип ЛСЭ для твердых веществ, имеющих однотипные функциональные группы, и использовать линейные соотношения типа (1) и (2). Обычно экспериментальные результаты представляют в виде различных по

сложности корреляционных уравнений. При отклонении от зависимостей типа (1) и (2) проводят учет факторов, обуславливающих эти отклонения (стерического, резонансного, эффекта π -сопряжения или сверхсопряжения и т.д.), применяя поэтапный метод «от простого к сложному».

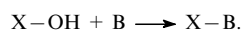
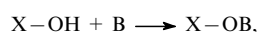
При количественном описании индуктивного эффекта любую реакционную серию твердых матриц можно рассматривать не только с привлечением схемы $X-Y$. Если X — любой заместитель, то из серии $X-Y$ можно выделить подсерию $X-G-Y$, где G — любая двухвалентная структурная единица. Если индуктивное взаимодействие обладает хотя бы ограниченной универсальностью в пределах определенного набора заместителей X , то между значениями рассматриваемой характеристики A в уравнении (2) для серий $X-Y$ и $X-G-Y$ с одинаковым набором заместителей X должна выполняться линейная зависимость. Это означает, что корреляционное уравнение (2) для серии $X-G-Y$ может быть записано двумя способами:

$$A_{X-G-Y} = A_{X_0-G-Y} + \rho_{GY} \sigma_X$$

и

$$A_{X-G-Y} = A_{X_0-G-Y} + \rho_Y \sigma_{GX},$$

что отвечает включению фрагмента G в состав реакционного центра или заместителя соответственно. Так, для твердых веществ с гидроксильной поверхностью, представляющих самостоятельную реакционную серию (например, оксиды металлов), реакции электрофильного и нуклеофильного замещения могут быть представлены так:



Тип взаимодействия и его скорость будут определяться эффективной электроотрицательностью поверхностной группировки (X или $X-O$). На реакционную способность гидроксильных групп влияют все атомы, образующие остов, однако влияние ближайших атомов, составляющих поверхностную группировку, наиболее существенно. Оценить эффективную электроотрицательность этой группировки как заместителя в поверхностном соединении можно по индуктивному эффекту, используя однопараметровые корреляционные соотношения. Найти величину индуктивного эффекта (индуктивную постоянную) можно в любом физико-химическом процессе или явлении, в которых он проявляется в достаточной мере. Высокой чувствительностью к электронным эффектам обладает метод ядерного магнитного резонанса, являющийся одним из наиболее корректных для определения индуктивных констант.¹ Однако требования к объектам исследования ограничивают его использование. Силовая константа связи (а следовательно, и частоты валентных колебаний) зависит от электронного состояния системы, поэтому с учетом принципа ЛСЭ можно использовать соотношения между параметрами σ_i и спектральными характеристиками исследуемых соединений (например, ИК-спектроскопическими). Такие соотношения применяли, например, при исследовании кремнийорганических соединений.^{4,5}

Изучение влияния заместителей на спектральные характеристики связей $Si-Cl$, $Si-F$, $Si-O-Si$ и $Si-H$ в кремнийорганических соединениях показало, что сдвиги частот валентных колебаний этих связей зависят от электронного строения заместителей, входящих в окружение исследуемой функциональной группы, и подчиняются уравнению вида

$$\nu_i = \nu_0 + \alpha \sum \sigma^*, \quad (3)$$

где ν_i , ν_0 — частоты валентных колебаний в данном соединении и в метилзамещенном силане (или силоксане)

соответственно, α — коэффициент, $\sum \sigma^*$ — сумма индуктивных констант Тафта всех заместителей в данном соединении.

Соотношение (3) отражает общую особенность исследуемых соединений — зависимость их спектральных характеристик от электронных эффектов заместителей. Влияние стерических факторов в этом случае практически не проявляется, и индуктивный эффект является доминирующим.⁴ Это позволяет количественно разделить влияние различных заместителей при сопоставлении данных по химическим превращениям конкретных соединений с их спектральными характеристиками.

Впервые линейная зависимость (3) была установлена Томпсоном⁴ на основе анализа спектральных характеристик небольшой серии силанов R_3SiH с различными заместителями R . Для соединений $R_{3-n}X_nSiH$, где X — галоген, наблюдалось отклонение от линейной зависимости (3). Было предположено,⁵ что отклонение обусловлено эффектом сопряжения. Количественной оценкой отклонения служит разность расчетных (ν_{cal}) и экспериментально установленных (ν_{exp}) частот колебаний группы $Si-H$

$$\Delta\nu = \nu_{cal} - \nu_{exp}.$$

Значение ν_{cal} находили по уравнению (3) с учетом индуктивных констант для соответствующих заместителей X ($\sigma^*(X)$) и R ($\sigma^*(R)$), причем

$$\sum \sigma^* = n\sigma^*(X) + (3-n)\sigma^*(R).$$

Однако для конкретного заместителя X значение $\Delta\nu$ было постоянным и не менялось при варьировании заместителя R . Это позволяло количественно разделить влияние заместителей.⁵

При ИК-спектроскопическом исследовании группировок $\equiv Si-Cl$, $\equiv Si-F$ и $\equiv Si-H$ на поверхности кремнезема было обнаружено смещение их характерных полос поглощения.⁹ Авторы посчитали, что смещение обусловлено влиянием только поверхности. Между тем количественный анализ изменения спектральных характеристик хемосорбированных, а следовательно замещенных, силанов можно использовать для получения информации об электронном строении и характере влияния всех заместителей, входящих в окружение кремния, в том числе и поверхностной группировки. Характеристические частоты поглощения кремний-гидридной связи наиболее удобны для применения в качестве зонда при исследовании поверхностных процессов. Прежде всего это обусловлено значениями максимумов частот валентных колебаний $Si-H$ -связи, которые находятся в области $2100-2300\text{ см}^{-1}$. В ней поглощение ИК-излучения остовом большинства твердых веществ минимально, а наблюдаемые изменения $\Delta\nu(Si-H)$ для различных замещенных силанов достаточно велики и составляют от 100 до 150 см^{-1} (см.^{5,9}). Это повышает точность и надежность результатов.

Поверхностные соединения, содержащие $Si-H$ -связь, образуются на гидроксильной поверхности твердых оксидов при их обработке парами хлор- или алкоксисиланов. С помощью анализа изменений химической активности и спектральных характеристик можно количественно оценить влияние поверхностных группировок или всего остова твердого тела на реакционный центр.

Реальные поверхности большинства металлов и полупроводников содержат оксидные слои, поэтому активность таких поверхностей будет в первую очередь определяться микроструктурой оксида и типом гидроксильных групп. Результаты исследований гидроксильного «покрова» кремнезема и других оксидов (например, Al_2O_3 , $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$, TiO_2 , ZnO), обладающих каталитическими свойствами, показали,¹⁰ что по числу координационных связей кислорода

можно выделить три типа OH -групп, связанных с металлом оксидного остова одной (I), двумя (II) и тремя (III) связями (считается, что все связи $M-O$ равноценны). Отношение концентраций гидроксильных групп каждого типа к их общей концентрации определяется как составом оксида, так и температурой поверхности. Образование дополнительной координационной связи понижает частоту валентных колебаний групп OH . На этом основана идентификация типа гидроксильных групп по их спектральным характеристикам.¹⁰⁻¹² Для конкретного оксида, как правило, выполняется соотношение

$$\Delta\nu(OH) (III) > \Delta\nu(OH) (II) > \Delta\nu(OH) (I),$$

что обусловлено понижением электронной плотности на связи $O-H$ и повышением положительного заряда на атоме водорода с увеличением координационного числа атома кислорода в соответствующих OH -группах. Участие в поверхностных реакциях будет определяться как протон-донорной способностью гидроксильной группы, так и ее пространственным расположением (стерическим фактором). В то же время для количественной оценки реакционной способности гидроксильных групп поверхности можно использовать индуктивный эффект матрицы и рассчитать ее индуктивную константу σ_s по сдвигу максимума полосы поглощения валентных колебаний связи $Si-H$ поверхностных соединений, образующихся при хемосорбции силанов.¹²⁻¹⁵ Как отмечалось выше, эта связь очень чувствительна к электронным эффектам заместителей. В этом случае соотношение (3) примет вид

$$\nu_1 = \nu_0 + \alpha(\sum \sigma_1 + \sigma_s). \quad (4)$$

При использовании в качестве σ_1 индуктивных констант Тафта величину σ_s можно определить по шкале этих констант.

Зависимость спектральных характеристик ($\nu(Si-H)$) хемосорбированных силанов только от электронных эффектов заместителей позволяет количественно выделить влияние каждого из них, поэтому данную методику можно считать достаточно корректной. Очевидно, воздействие такого заместителя, как остов твердого вещества, имеет сложный характер, в связи с чем экспериментальные результаты могут подчиняться или отклоняться от уравнения (4), что будет давать дополнительную информацию об изучаемом объекте. Наличие информации по индуктивным константам Тафта для большого числа низкомолекулярных заместителей¹⁶ значительно упрощает расчетную часть методики и делает предлагаемый подход достаточно универсальным.

III. Индуктивный эффект кремнеземной матрицы и закономерности его изменения в процессе дегидратации

Отработка предлагаемого подхода проведена нами на образцах кремнезема (аэросил А-175). Были определены коэффициенты в корреляционном соотношении (4) для реакционной серии оксидов. Концентрацию гидроксильных групп определяли по методике, изложенной в работе¹⁷, и сопоставляли с результатами ИК-спектроскопического исследования,¹⁸ полученными в ходе описанных ниже экспериментов.

Характеристические частоты валентных колебаний связи $Si-H$ хемосорбированных силанов определяли по ИК-спектрам, регистрируемым спектрометрами UR-20 и «Brüker». Отклонения отдельных измерений от среднестатистических значений в области $2100-3800\text{ см}^{-1}$ были менее 2 см^{-1} .

Для расчета коэффициентов корреляционного соотношения (4) необходимо использовать экспериментальные данные

Таблица 1. Влияние природы заместителя на частоту валентных колебаний кремний-гидридной связи.¹⁴

№	Хемосорбируемый хлорсилан	Поверхностное соединение	$\nu(\text{Si}-\text{H})$, см^{-1}	$\sum\sigma^*$ (см. ¹⁴)	$\sigma^* + \sum\sigma_s^*$
1	ClMe_2SiH	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{H}$	2161	0	5.05
2	ClPh_2SiH	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiPh}_2\text{H}$	2182	1.104	6.14
3	Cl_2MeSiH	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiMeClH}$	2215	2.880	7.91
4	Cl_2MeSiH	$(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{SiMeH}$	2260	0	10.15
5	$\text{Cl}_2\text{MeSiH} + \text{H}_2\text{O}$	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}(\text{OH})\text{H}$	2190	1.550	6.61
6	$\text{Cl}_2\text{MeSiH} + \text{MeOH}$	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}(\text{OMe})\text{H}$	2189	1.450	6.50
7	$\text{Cl}_2\text{MeSiH} + \text{EtOH}$	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}(\text{OEt})\text{H}$	2187	1.366	6.40
8	Cl_2PhSiH	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiPhClH}$	2225	3.480	8.49
9	Cl_2PhSiH	$(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_2\text{SiPhH}$	2270	0.552	10.67
10	$\text{Cl}_2\text{PhSiH} + \text{H}_2\text{O}$	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiPh}(\text{OH})\text{H}$	2203	2.147	7.23
11	$\text{Cl}_2\text{PhSiH} + \text{MeOH}$	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiPh}(\text{OMe})\text{H}$	2200	2.050	7.07
12	$\text{Cl}_2\text{PhSiH} + \text{EtOH}$	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiPh}(\text{OEt})\text{H}$	2199	1.966	7.03
13	Cl_3SiH	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{H}$	2272	5.760	10.77

(ν_i) для серии хемосорбированных силанов. Значения максимумов частот валентных колебаний связи $\text{Si}-\text{H}$ в различных функциональных группах соединений, синтезированных на поверхности аэросила, который предварительно обрабатывали в вакууме при 673 К, приведены в табл. 1. Причем при хемосорбции метилдихлорсилана и фенилдихлорсилана можно было синтезировать различные по составу поверхностные соединения. Это вызвано тем, что указанные силаны реагировали с поверхностью аэросила в основном монофункционально (соединения № 3 или № 8), что подтверждено данными исследования¹⁹. При последующей обработке таких образцов парами воды или спирта не вступившие в реакцию группы $\text{Si}-\text{Cl}$ гидролизировались или алкоксилорвались. Эти процессы сопровождались соответствующими изменениями в ИК-спектрах (рис. 1), а именно, частичным восстановлением полосы поглощения $\text{Si}-\text{OH}$ -групп ($\nu = 3750 \text{ см}^{-1}$, спектр 2) при гидролизе или изменением формы и интенсивности спектральных полос $\text{C}-\text{H}$ -связей (спектр 5) при алкоксилорвании. В обоих случаях введение в окружение кремний-гидридной связи нового заместителя (групп OH , OCH_3 или OC_2H_5) сопровождалось относительным смещением $\nu(\text{Si}-\text{H})$ (см. табл. 1, соединения №№ 3, 5, 6, 7 и 8, 10, 11, 12, а также рис. 1). Последующее термостатирование таких образцов в течение 1 ч ($T = 673 \text{ К}$) приводило к некоторому снижению интенсивности полос поглощения $\nu(\text{Si}-\text{H})$ и появлению новых полос (2260 и 2270 см^{-1}). Это сопровождалось исчезновением полосы поглощения

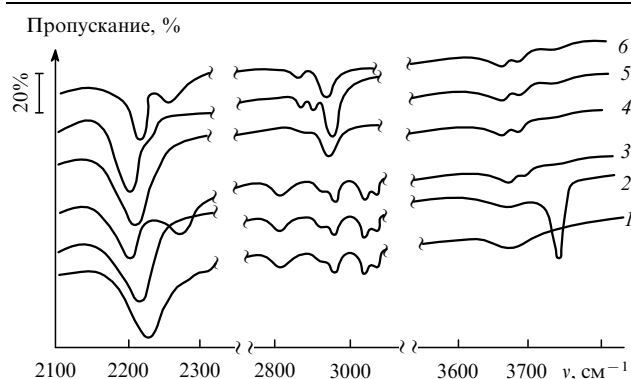
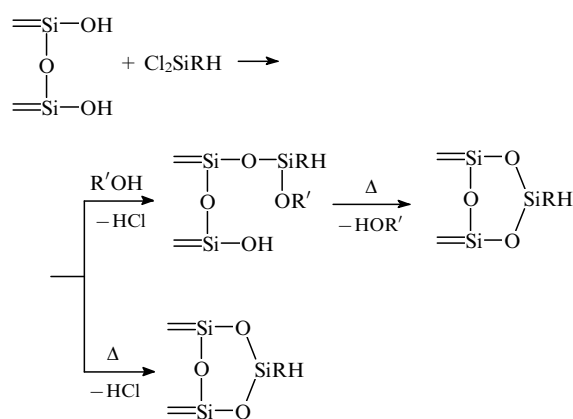


Рис. 1. ИК-Спектры аэросила, обработанного парами фенилдихлорсилана при 473 К (1) с последующей регидратацией (2) и термостатированием при 673 К в течение 60 мин (3), а также аэросила, обработанного парами метилдихлорсилана при 473 К (4), затем парами этилового спирта (5) и после термостатирования при 673 К в течение 60 мин (6).

OH -групп (3750 см^{-1}) и полос поглощения $\text{C}-\text{H}$ -связей алкоксигрупп ($2850, 3070 \text{ см}^{-1}$, рис. 1, спектры 3 и 6).

Полученные данные позволили установить, что в результате реакций



$\text{R} = \text{Me, Ph}; \text{R}' = \text{H, Me, Et}$

образуются кремний-гидридные группировки, связанные с поверхностью двумя силоксановыми связями. Следует отметить, что характерные частоты колебаний $\text{Si}-\text{H}$ -связей группировок $(\equiv\text{Si}-\text{O})_2-\text{SiRH}$ не зависят от способа их получения и определяются только строением синтезированных групп.

В результате математической обработки экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, с использованием значений индуктивных констант Тафта ($\sum\sigma^*$) для известных заместителей¹⁶ были определены коэффициенты соотношения (4) и получено выражение

$$\nu_i = 2064 + 19.21(\sum\sigma^* + \sigma_s^*). \quad (5)$$

Значение $\sigma_s^* = 5.05$, также полученное с использованием этих экспериментальных данных, служит мерой индуктивного влияния кремний-кислородной группировки на реакционный центр.

Как видно из табл. 1, в состав поверхностных функциональных групп входят различные заместители (например, Cl , Ph), однако это не вызывает существенного отклонения значений ν_i от линейной зависимости (5). Наличие линейной корреляции ν_i и σ^* показывает, что электронные эффекты передаются через атом кремния по индуктивному механизму и эффекты сопряжения не играют большой роли. Величина $\sigma_s^* = 5.05$ служит количественной характеристикой электрон-

Таблица 2. Влияние термообработки на концентрацию гидроксильных групп и индуктивную константу кремнезема.¹⁸

Параметр	Температура термообработки, К						
	473	573	673	773	873	973	1073
Концентрация ОН-групп, мкмоль·м ⁻²	7.8	5.6	3.4	3.0	2.6	2.3	1.5
$\nu(\text{Si}-\text{H})$, см ⁻¹	2152	2155	2161	2163	2165	2168	2170
σ_s^*	4.57	4.73	5.05	5.15	5.25	5.41	5.52

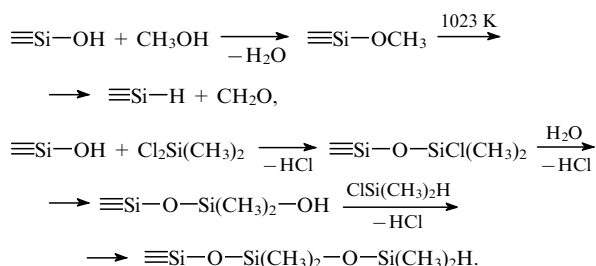
ного состояния поверхности кремнезема в условиях эксперимента.

Данные спектральных исследований^{20, 21} и результаты квантово-механических расчетов^{22, 23} показали, что реакционная способность поверхностных силанольных групп зависит от их концентрации, которая в свою очередь зависит от температуры дегидроксилирования поверхности кремнезема. Это вызвано увеличением электроотрицательности некоторых поверхностных атомов кремния, обусловленным удалением из их координационной сферы гидроксильных групп и (или) молекул воды, а также перераспределением электронной плотности в Si—O-связях. Следовательно, для образцов с различной степенью гидратации численные значения σ_s^* должны отличаться. Результаты эксперимента подтвердили это. По экспериментальным данным $\nu(\text{Si}-\text{H})$ для серии образцов аэросила А-175, прошедших предварительную термообработку в вакууме в интервале температур 473–1073 К, с использованием уравнения (5) были рассчитаны значения σ_s^* (табл. 2) для образцов с различной концентрацией гидроксильных групп. Анализ этих результатов с учетом высокой чувствительности связи Si—H к электронным эффектам заместителей показал, что относительное смещение $\nu(\text{Si}-\text{H})$ в процессе дегидратации невелико — не превышает 20 см⁻¹ (~10% от абсолютного значения). Это вызвано тем, что поверхностные атомы кремния, ответственные за изменение электроотрицательности заместителя [SiO₄] связаны с центром Si—H силоксановой связью, которая способна гасить индуктивный эффект. Коэффициент погашения (трансмиссионный фактор связи) Z можно определить из соотношения индуктивных постоянных для соединений с цепочкой связей

$$\sigma \equiv \text{Si}-(\text{OSi} \equiv)_n = \sigma(\equiv \text{Si}-)_Z^n. \quad (6)$$

Численное значение Z было найдено по значениям σ_s^* для следующих поверхностных группировок: 1) $\equiv \text{Si}-\text{H}$ ($n = 0$); 2) $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ($n = 1$) (см. табл. 2); 3) $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ($n = 2$).

Синтез соединений с фрагментами типа 1 и 3 проводили по реакциям



Протекание этих реакций контролировали ИК-спектроскопическим методом непосредственно в кювете-реакторе по исчезновению полосы поглощения изолированных групп Si—OH (3750 см⁻¹) и появлению полос поглощения меток-

сигруппы ($\nu(\text{C}-\text{H}) = 2930$ и 2970 см⁻¹). При высокотемпературной обработке метоксигруппы отщеплялись в виде формальдегида и образовывался гидридкремнезема²⁴ с $\nu(\text{Si}-\text{H}) = 2280$ см⁻¹. При протекании последней реакции наблюдали появление полос поглощения метильных групп с $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2920$ см⁻¹. С использованием значений $\nu(\text{Si}-\text{H})$ для заместителей $\equiv \text{Si}-\text{O}-$, $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ и $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, которые составили соответственно 2280, 2161 и 2120 см⁻¹, по уравнению (5) были рассчитаны индуктивные константы σ_s^* ($\sigma_{0s}^* = 11.24$ для $n = 0$; $\sigma_{1s}^* = 5.05$ для $n = 1$; $\sigma_{2s}^* = 2.91$ для $n = 2$). Величину Z определяли как среднее трех значений при попарной подстановке в уравнение (6):

$$Z_1 = \frac{\sigma_{1s}^*}{\sigma_{0s}^*} = 0.449,$$

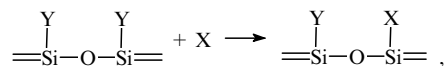
$$Z_2 = \frac{\sigma_{2s}^*}{\sigma_{1s}^*} = 0.576,$$

$$Z_3 = \left(\frac{\sigma_{2s}^*}{\sigma_{0s}^*} \right)^{0.5} = 0.509.$$

Судя по полученному значению $Z = 0.51 \pm 0.04$, трансмиссионная способность силоксановой связи в синтезированных поверхностных соединениях достаточно велика и существенно не отличается от таковой для линейных силоксанов ($Z = 0.48$).²⁵ Она может служить количественной характеристикой эффекта дальнего действия кремний-кислородного остова в следующих случаях.

1. При изменении реакционной способности функциональной группы Y , удаленной от остова цепочкой силоксановых связей, например $\equiv \text{Si}-(\text{O}-\text{SiR}_2-\text{O})_n-Y$.

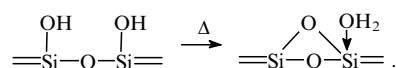
2. При изменении реакционной способности функциональной группы Y или X в ходе реакции



например при синтезе кремнезёмов с разнотипными функциональными группами.

Параметры связи $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ для кремнезёмов (длина Si—O составляет 0.160–0.167 нм, угол SiOSi равен 150–170°) колеблются в тех же пределах, что и для линейных или циклических силоксанов.²⁵ Это дает основание предположить, что трансмиссионная способность силоксановых связей на поверхности кремнезема не должна существенно отличаться от таковой для синтезированных на поверхности силанов, что подтвердили и экспериментальные данные.

Относительно небольшие смещения $\nu(\text{Si}-\text{H})$ в процессе дегидратации можно объяснить еще и тем, что дегидроксилирование поверхности обычно сопровождается образованием новых аквакомплексов



Вследствие этого происходит частичная компенсация снижения координационного числа поверхностных атомов кремния. Высокая чувствительность связи Si—H к природе заместителя позволила зафиксировать отклонение зависимости $\sigma_s^* = f(T)$ от общей линейной при $T < 600$ К ($c_{\text{OH}} > 5$ мкмоль·м⁻²) (рис. 2). Значительное повышение концентрации аквакомплексов в этих условиях и увеличение координационного числа поверхностных атомов кремния привело к снижению их эффективной электроотрицательности, что отразилось на зависимости $\sigma_s^* = f(T)$. Оценка энергии активации процесса дегидроксилирования по темпе-

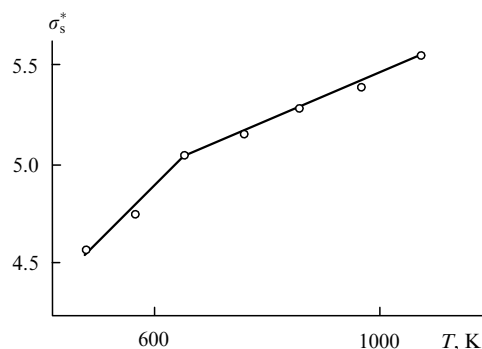


Рис. 2. Влияние термообработки на индуктивную константу Тафта кремнезема.

ратурной зависимости общей концентрации гидроксильных групп дала значение $\sim 160 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, которое лежит в диапазоне, полученном авторами работы²⁶.

IV. Оценка индуктивного влияния остова ряда дисперсных оксидов

Перспективность использования корреляционного анализа для установления характера электронного влияния остова твердой матрицы была продемонстрирована при исследовании оксидов цинка, магния, бериллия, титана и алюминия, константы кислотности которых изменяются в достаточно широком диапазоне. Таблетированные образцы этих оксидов гидроксильнокалировали парами воды и затем обрабатывали парами диметилхлорсилана (ДМХС) при температурах, рекомендованных для каждого оксида.^{11, 12}

Для поверхностных группировок типа $\text{MO}-\text{SiR}_2\text{H}$ значения $\nu(\text{Si}-\text{H})$ должны зависеть не только от металла поверхности, но и от типа ОН-групп, участвующих в образовании кремний-гидридной группировки. Иными словами, значения $\nu(\text{Si}-\text{H})$ должны отражать электроноакцепторные свойства металлоксидного фрагмента поверхности, а следовательно, и активность связанной с ней гидроксильной группы.

ИК-Спектры указанных оксидов, обработанных парами ДМХС, имели ряд особенностей.¹⁵ На рис. 3 представлены ИК-спектры исходных и обработанных парами ДМХС образцов оксидов бериллия, титана и алюминия. В результате хемосорбции на поверхности указанных оксидов образовывались термически устойчивые соединения $\text{MOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$. При малых давлениях паров ДМХС ($\sim 1 \text{ Па}$) в спектре оксида бериллия наблюдали снижение интенсивности полосы поглощения ОН-групп типа I (3720 см^{-1}) и появление полосы поглощения связи $\text{Si}-\text{H}$ (2135 см^{-1} , см. рис. 3, c; кривые 1, 2). При увеличении давления паров ДМХС до 50 Па в реакцию вступали ОН-группы типа II (3630 см^{-1}) и образовывались новые кремний-гидридные группировки ($\nu(\text{Si}-\text{H}) = 2240 \text{ см}^{-1}$, см. рис. 3, c; кривая 3). Аналогичные изменения отмечены и для образцов TiO_2 (анатаз) (см. рис. 3, b), а также для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 3, a).

Установлено, что на поверхностях всех исследованных оксидов первыми вступали в реакцию гидроксильные группы типа I. Однако, судя по интенсивности полосы поглощения $\text{Si}-\text{H}$ -связей и термостабильности образующихся группировок, гидроксильные группы типа I должны быть наименее активны в реакциях электрофильного замещения. Наблюдаемое противоречие можно объяснить влиянием стерических факторов в гетерогенных химических процессах. Малая концентрация и пространственное расположение «утопленных» ОН-групп типа II или III неблагоприятны для поверхностных реакций.

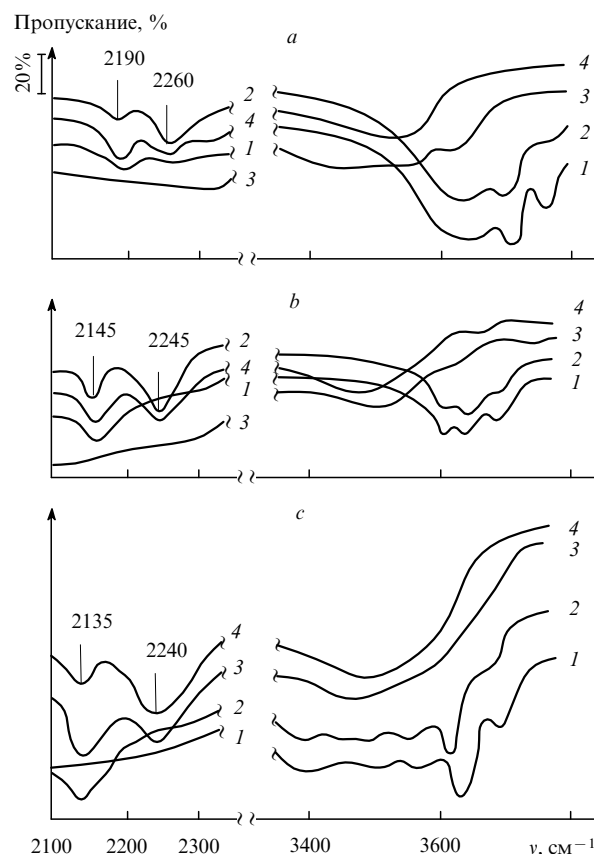


Рис. 3. ИК-Спектры оксидов алюминия (a), титана (b) и бериллия (c).¹⁵

Образцы: 1 — исходные; 2 — обработанные микроколичеством ДМХС при 473 К, $P = 1 \text{ Па}$, $\tau = 30 \text{ мин}$; 3 — обработанные микроколичеством ДМХС при 473 К, $P = 50 \text{ Па}$, $\tau = 30 \text{ мин}$; 4 — термостатированные в вакууме при 523 К, $\tau = 60 \text{ мин}$.

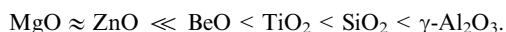
При обработке парами ДМХС поверхностей оксидов цинка и магния синтезировать термически устойчивые поверхностные соединения типа MOSiR_2H не удалось. В этом случае наблюдали смещение полос поглощения ОН-групп типа I и II, обусловленное присутствием на поверхности хлорсилана. Последующая термообработка приводила к его полной десорбции, что указывало на отсутствие химических связей с поверхностью. Одна из возможных причин — низкая электрофильность ДМХС в поверхностных реакциях с относительно малоактивными гидроксильными группами этих матриц.

Сопоставив значения σ_s^* , которые были рассчитаны с использованием экспериментальных частот $\nu(\text{Si}-\text{H})$ для $\equiv \text{SiH}$ -групп, синтезированных на однотипных реакционных центрах (табл. 3), все исследованные оксиды можно распо-

Таблица 3. Частоты колебаний ОН- и SiH-групп и индуктивные константы Тафта оксидного остова ($T = 473 \text{ К}$).¹⁵

Оксид	Тип ОН-групп	$\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{Si}-\text{H}), \text{см}^{-1}$	σ^*
BeO	I	3720	2135	3.70
	II	3630	2240	8.93
TiO_2	I	3700	2145	4.21
	II	3640	2245	9.42
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	I	3780	2190	6.55
	II	3720	2260	10.20
SiO_2	I	3750	2152	4.57

ложить в ряд по возрастанию эффективной электроотрицательности остова в следующем порядке:



Гидроксильные группы типа III в проведенных экспериментах выявить не удалось, по-видимому, из-за их чрезвычайно малой концентрации (или отсутствия).

Индуктивный эффект — передаваемая по цепочке атомов поляризация σ -связей, поэтому индуктивное влияние остова будет отражаться на распределении электронной плотности в гидроксильной группе, связанной с этим остовом. Полученный ряд отражает не только эффективную электроотрицательность твердого остова; по конкретным значениям σ_s^* для каждого его члена можно проводить количественную оценку реакционной способности гидроксильных групп поверхности. Данные, полученные с использованием такого подхода, хорошо согласуются с результатами других методик, например по определению констант кислотности.^{10–12}

V. Количественная оценка реакционной способности гидроксильрованной поверхности монокристаллических матриц

Возможности использования индуктивного эффекта для характеристики поверхностных явлений, продемонстрированные на дисперсных оксидных матрицах, открывают перспективы количественной оценки реакционной способности поверхностных гидроксильных групп на монокристаллических, в частности полупроводниковых, матрицах. Решение этой задачи позволит прогнозировать процессы матричного синтеза наноструктур и развитие химической нанотехнологии для создания субмикрометровой компонентной базы для электронной техники. В качестве примера можно привести результаты, полученные на образцах кремния с ориентациями (111) и (100) с использованием данных ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).^{27,28} В экспериментах угол падения луча θ был равен 45° , число отражений n составило 28. Спектры МНПВО регистрировали непосредственно в кювете-реакторе, обеспечивающем обработку поверхности образцов в вакууме (до 10^{-3} Па) или в контролируемой среде в диапазоне температур 20–600°C.

Изучение процессов гидроксильирования свежепротравленного кремния и последующей сорбции ДМХС показало,^{27,28} что форма спектра в области частот 3700–3750 см^{-1} аналогична форме спектров дегидратированной поверхности узкопористых силикагелей.²⁹ При адсорбции ДМХС наблюдали образование тетраметилдисилоксана как результат гидролиза сорбированного продукта молекулами воды, присутствующими на поверхности образца в виде термоустойчивых координационных аквакомплексов. Образующийся тетраметилдисилоксан не был связан с поверхностью кремния химической связью и полностью десорбировался при повышении температуры.^{27,28}

На основании полученных данных был сделан вывод, что силанольные группы поверхности кремния, как и гидроксильные группы оксидов цинка и магния, в реакции с ДМХС не участвуют, в то время как ОН-группы поверхности кремнезема в аналогичных условиях химически активны и образуют термоустойчивые поверхностные соединения $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ($\nu(\text{Si}-\text{H}) = 2152 \text{ см}^{-1}$). Этот факт можно объяснить как низкой электрофильностью ДМХС, так и различием электронного строения поверхностных атомов кремния и кремнезема. На поверхности даже свежепротравленного кремния имеется сверхтонкая (1.0–1.5 нм) пленка оксида,³⁰ поэтому при обработке парами воды наряду с силанольными группами вполне вероятно образование координационно-связанного гидратного покрова. Можно

полагать, что энергия координационной связи аквакомплексов в данном случае несколько выше, поскольку сверхтонкая пленка оксида на поверхности монокристалла обеднена кислородом. В обедненном поверхностном слое вероятность смещения электронной плотности от силанольных групп существенно меньше, вследствие чего они не проявляют достаточной протондонорной способности и с ДМХС не реагируют.

Известно,³¹ что энергия активации реакций электрофильного замещения протона силанольных групп зависит от протонакцепторных свойств атакующего реагента, поэтому можно выбрать замещенный силан, способный вступать в реакцию с относительно малоактивными гидроксильными группами поверхности кремния. Был выбран триэтоксисилан (ТЭС). Его взаимодействие с поверхностью кремния изучали при различных температурах — от комнатной до 673 К. На рис. 4 представлены спектры МНПВО для образцов, прошедших различную термохимическую обработку. Удалось синтезировать устойчивые поверхностные соединения, содержащие Si—H-связь, и определить не только индуктивный эффект матрицы, но и стехиометрию поверхностной реакции.

При обработке парами воды при 473 К образцов, вакуумированных в течение 1 ч при той же температуре и после охлаждения обработанных парами ТЭС при комнатной температуре, в спектре 1 (см. рис. 4) наблюдали полосу поглощения Si—H-связи и характерный набор полос поглощения C—H-связей этоксигрупп. Значение $\nu(\text{Si}-\text{H})$ в этом спектре совпадало с частотой валентных колебаний Si—H-связи триэтоксисилана (2195 см^{-1}). Это указывало на отсутствие каких-либо химических реакций в системе. После термостатирования в течение 30 мин при 373 К в спектре 2 наблюдали деформацию низкочастотной области полосы поглощения Si—H-связей, обусловленную появлением на поверхности кремния адсорбированного алкоксизамещенного дисилоксана, образующегося в результате реакции, аналогичной реакции с ДМХС. Только после термостатирования при 473 К в течение 1 ч в спектре образца интенсивности полос поглощения связей Si—H и C—H снижались. При этом форма полосы Si—H-связей становилась симметричной, а ее максимум смещался относительно его положения в спектре нетермостатированного образца 1 на 8 см^{-1} в коротковолновую область спектра. Снижение интенсивности полос поглощения связей Si—H и C—H вызвано термодесорбцией избытка реагента и образующегося дисилоксана, а наблюдаемое смещение максимума полосы поглощения $\nu(\text{Si}-\text{H})$

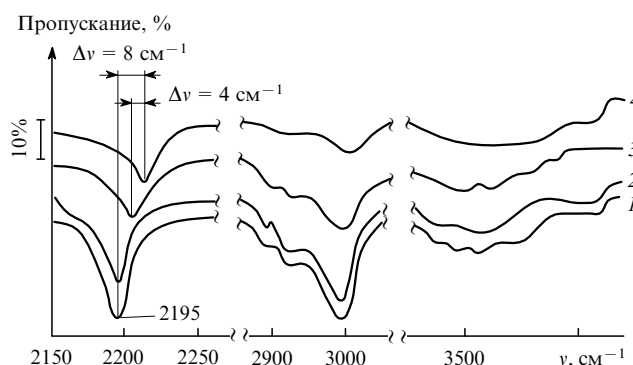
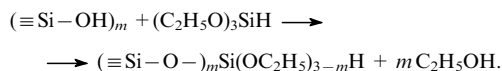


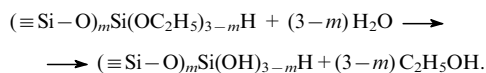
Рис. 4. ИК-Спектры МНПВО поверхности кремния.²⁸

1 — после гидратации при 473 К и последующей обработки парами ТЭС при 300 К; 2, 3 — после термостатирования в течение 30 мин в вакууме при 373 К и 473 К соответственно; 4 — после регидратации в парах воды при 473 К.

обусловлено заменой одной или нескольких алкоксигрупп на более электроотрицательные заместители. Указанные изменения спектральных характеристик и термоустойчивость полученного продукта при 473 К свидетельствовали о его химической связи с поверхностью, которая может сформироваться только при реакции между силанольными группами и этоксигруппами сорбированного силана,



Не вступившие в реакцию алкоксигруппы можно заменить на гидроксильные, обработав поверхность образца парами воды. Действительно, при сопоставлении спектров 2 и 3 (см. рис. 4) видно, что при гидратации интенсивность полосы поглощения C—H-связей снижается и заметно увеличивается поглощение в области валентных колебаний OH-групп ($3600-3700\text{ см}^{-1}$). При этом полоса $\nu(\text{Si}-\text{H})$ смещалась на 4 см^{-1} в коротковолновую область спектра. Наблюдаемые изменения в спектрах 3 и 4 обусловлены протеканием реакции



Чтобы определить стехиометрию поверхностных реакций — численное значение коэффициента m , можно воспользоваться установленным корреляционным соотношением (5). Преобразовав его и заменив $(3-m)$ алкоксигрупп с $\sigma^*(\text{OC}_2\text{H}_5) = 1.366$ (см.¹⁶) на эквивалентное количество OH-групп с $\sigma^*(\text{OH}) = 1.550$ (см.¹⁶), можно определить сдвиг частот валентных колебаний связи Si—H

$$\Delta\nu(\text{Si}-\text{H}) = a(3-m)[\sigma^*(\text{OH}) - \sigma^*(\text{OC}_2\text{H}_5)],$$

откуда

$$m = 3 - \frac{\Delta\nu(\text{SiH})}{a[\sigma^*(\text{OH}) - \sigma^*(\text{OC}_2\text{H}_5)]} = \\ = 3 - \frac{4}{19.21(1.550 - 1.366)} = 1.86 \approx 2.$$

Следовательно, строение поверхностных соединений, образующихся в ходе реакции с ТЭС, соответствует формуле $(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{H}$. Воспользовавшись также уравнением (5) и подставив в него значение $\nu(\text{Si}-\text{H}) = 2203\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 4, спектр 4) для этого соединения, можно оценить индуктивный эффект кремний-кислородных группировок на поверхности монокристаллического кремния по шкале индуктивных констант Тафта

$$\sigma_s^* = \left[\frac{\nu_i - \nu_0}{a - \sigma^*(\text{OC}_2\text{H}_5)} \right] m^{-1} = \\ = \frac{(2203 - 2064)/19.21 - 1.366}{2} = 2.90.$$

Значение аналогичного параметра для кремнезема существенно выше. Так, для аэросила, дегидратированного при этой же температуре, $\sigma_s^* = 4.57$ (см. табл. 2). Сопоставление численных значений этих величин позволило установить, что силанольные группы поверхности кремния будут обладать значительно меньшей протонодонорной способностью, чем аналогичные группы поверхности кремнезема. По всей вероятности, это обусловлено ингибирующим действием на индуктивный эффект кремниевого остова.

Кроме того, установлено, что в составе гидратного покрова, образующегося в результате термообработки поверхности кремния в парах воды, наряду с силанольными

группами присутствуют OH-группы молекул воды, связанные с поверхностными атомами кремния координационной связью. Ориентируясь на результаты, представленные на рис. 2, можно предположить, что количественная дегидратация поверхности окисленного монокристалла будет осуществляться при вакуумировании только при $T > 600\text{ К}$. Следует отметить, что наблюдаемые изменения спектральных характеристик кремниевых элементов в пределах чувствительности метода не зависели от кристаллографической ориентации исследуемых образцов. Отсутствие этого влияния обусловлено более значимым воздействием оксидного слоя поверхности, чем монокристаллического кремниевого остова.

Оценка индуктивного эффекта для остова бинарного полупроводника GaAs с ориентацией (100) была проведена на элементах МНПВО с параметрами $\theta = 30^\circ$, $n = 28$. При температурах 423–523 К на поверхности GaAs, содержащей слой естественного оксида, наблюдали активную хемосорбцию ДМХС ($\nu(\text{Si}-\text{H}) = 2165\text{ см}^{-1}$); получено расчетное значение $\sigma^* = 5.25$. После травления поверхности этого полупроводника смесью $\text{CH}_3\text{OH} : \text{Br}$ (100 : 1) с последующей промывкой в метаноле и бидистилляте значение σ^* снизилось до 5.1 ($\nu(\text{Si}-\text{H}) = 2162\text{ см}^{-1}$), что вызвано уменьшением толщины оксидного слоя. Однако значение σ^* для поверхности GaAs в любом случае больше, чем для кремния и кремнезема. Большой индуктивный эффект этой матрицы обусловлен тем, что в ее состав входят более электроотрицательный компонент (мышьяк) и его оксиды. Поэтому есть основания полагать, что гидроксильные группы на реальной поверхности GaAs должны обладать достаточно высокой протонодонорной способностью, что позволяет использовать их в поверхностных химических реакциях с относительно слабыми электрофильными реагентами. Этот факт представляет определенный интерес для технологии получения поверхностных наноструктур на этой матрице.

VI. Влияние толщины оксидного слоя на активность силанольных групп поверхности кремния

На основе анализа результатов экспериментальных исследований индуктивного эффекта кремнеземной, кремниевой и арсенид-галлиевой матриц можно предположить, что на реальной поверхности полупроводникового кристалла гидроксильные группы будут обладать активностью, определяемой предысторией образца, а именно толщиной оксидного слоя, образовавшегося в результате предварительной обработки. По индуктивному эффекту можно определить это влияние и выявить количественную закономерность изменения реакционной способности силанольных групп поверхности кремния с разной степенью окисления. Для этого достаточно провести анализ спектральных характеристик хемосорбированных силанов на матрицах с различной известной толщиной оксида. Такие эксперименты были проведены на образцах кремния (элементах МНПВО), на которых заданный слой оксида синтезировали методом молекулярного наслаивания^{27, 28, 31} путем попеременной обработки поверхности парами тетрахлорида кремния и воды. Толщину слоев определяли по результатам эллипсометрических измерений и рассчитывали в приближении однослойной модели Друде–Тронстона.³² Измерения проводили на эллипсометре с фиксированным компенсатором и магнитной модуляцией светового луча. Погрешность определения этих параметров не превышала $\pm 0.01^\circ$.

На рис. 5 представлены ИК-спектры образцов МНПВО с синтезированным слоем SiO_2 , обработанных парами ДМХС при 473 К, а на рис. 6 — зависимости толщины этого слоя (d) и относительной интенсивности поглощения связи Si—H от

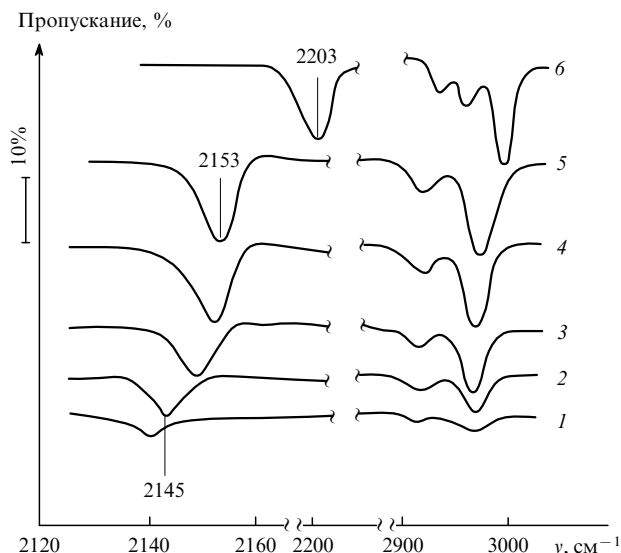


Рис. 5. ИК-Спектры МНПВО поверхности (111) кремния, подвергнутой циклической обработке парами тетрахлорида кремния и воды при 473 К с последующей обработкой ДМХС при той же температуре.^{27, 31}

Число циклов равно 4 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5); спектр образца после травления и обработки триэтоксисиланом (6).

числа циклов молекулярного наслаивания (N). Сопоставление спектров 1–4 (см. рис. 5) показало, что с ростом толщины синтезированного оксидного слоя интенсивность поглощения существенно увеличивалась в области частот валентных колебаний связей Si–H (2135–2150 cm^{-1}) и C–H (2900–3000 cm^{-1}), а также происходило заметное смещение полосы $\nu(\text{Si–H})$ в коротковолновую область спектра. Это однозначно указывало на увеличение концентрации силанольных групп, способных вступать в реакцию с ДМХС, причем до $N \approx 15$ ($d \approx 3$ нм) число реакционноспособных центров возрастало пропорционально N и в дальнейшем мало изменялось (см. рис. 6).

Как было показано выше, на свежепротравленной поверхности кремния силанольные группы вообще не вступали в реакцию с ДМХС, но с более активным триэтоксисиланом реагировали с образованием поверхностных соединений.

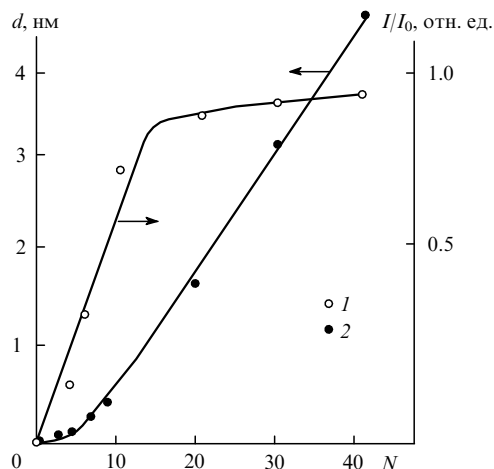


Рис. 6. Зависимости относительной интенсивности полос поглощения Si–H-связи (1) и толщины слоя оксида (2) от числа циклов (N) молекулярного наслаивания.³¹

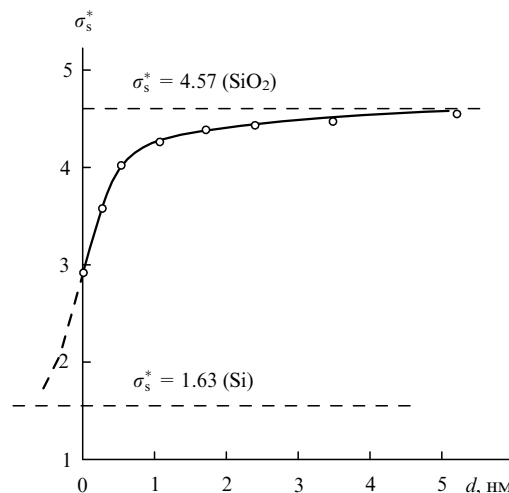


Рис. 7. Влияние толщины синтезированного оксидного слоя на индуктивную константу кремниевого остова.²⁸

сианом реагировали с образованием поверхностных соединений. Для сравнения на рис. 5 представлен фрагмент спектра (кривая 6) свежепротравленного кремниевого элемента МНПВО, обработанного парами триэтоксисилана. С увеличением толщины оксида влияние кремниевого остова ослабевало и возрастало влияние оксидного слоя с большим значением σ_s^* , а вместе с ним повышалась и активность силанольных групп. Следует отметить, что, вероятно, по этим же причинам на начальных этапах синтеза ($N < 10$) наблюдали замедленное формирование оксидного слоя (см. рис. 6), которое происходило за счет хемосорбции SiCl_4 .

Полученные данные позволили установить количественную взаимосвязь между толщиной оксидного слоя на кремниевой матрице и ее индуктивным эффектом, а следовательно, и активностью гидроксильных групп (рис. 7). Наибольшие изменения σ_s^* , как уже отмечалось, наблюдались до толщины слоя оксида ~ 3 нм. Индуктивное влияние кремниевого остова с большей толщиной оксида практически было таким же, как влияние кремнезема. При этом, как и следовало ожидать, происходила активная хемосорбция ДМХС. Следует учесть, что даже свежепротравленная в водных растворах поверхность кремния содержит тонкий оксидный слой (по нашим оценкам ~ 1 нм), и рассчитанная по экспериментальным значениям $\nu(\text{Si–H})$ величина σ_s^* , равная 2.9, характеризует именно такую поверхность.

Значение индуктивной константы, которые оценивали по частоте валентных колебаний групп Si–H, образующихся непосредственно в процессе травления кремния плавиковой кислотой ($\nu(\text{Si–H}) = 2096 \text{ cm}^{-1}$), составило 1.63. Эта величина характеризует поверхность кремния, практически лишенную оксидного слоя и указывает на низкую активность силанольных групп, непосредственно связанных с кремниевым остовом. Если на поверхности присутствует группа SiF, значение σ_s^* может только повышаться, однако экстраполяция зависимости $\sigma_s^* = f(d)$ к значению $\sigma_s^* = 1.63$ (см. рис. 7) дает реальную толщину собственного остаточного оксида, совпадающую с эллипсометрическими оценками.

Таким образом, все реальные кремниевые матрицы можно представить в виде ряда химических соединений общей формулы $\text{Si}_m(\text{SiO})_x(\text{SiO}_2)_y\text{OH}$, где определенному составу (значению x, y) соответствует определенное значение σ_s^* , и при больших y оно соответствует конечному члену ряда — самому кремнезему $(\text{SiO}_2)_y\text{OH}$.

Полученные значения σ_s^* указывали на сравнительно слабые протодонорные свойства силанольных групп как для

чистой поверхности кремния, так и для поверхности, содержащей тонкий (< 3.0 нм) оксидный слой. Это означает, что для полного протекания поверхностных реакций с их участием следует создавать условия для дополнительной протонизации гидроксильных групп. Такие условия могут достигаться за счет повышения температуры (или другого активирующего воздействия), а также за счет использования химических реагентов — протоноакцепторов. Например, использование триэтиламина²⁷ в качестве катализатора обмена позволило ликвидировать латентный период в формировании слоев оксида кремния (см. рис. 6) и провести синтез кремний-оксидных наноструктур на гидроксированной поверхности металлов,³³ индуктивное влияние остова которых невелико по тем же причинам, что и для кремния.

Следует отметить, что по численному значению трансмиссионного эффекта кремний-кислородной связи ($Z_{\text{Si-O-Si}} = 0.51$) изменения $\Delta\sigma_s^*$, а следовательно и смещения $\nu(\text{Si-H})$, при $N < 10$ должны быть значительно меньше. Если за один цикл молекулярного наслаивания в этих условиях синтезируется один монослой оксида, то для N циклов должно быть

$$\Delta\sigma_s^* \sim Z^N = 0.51^N.$$

Однако такого соотношения не наблюдали. По-видимому, на начальных этапах синтеза ($N < 10$) слоев методом молекулярного наслаивания поверхностные реакции протекают только с частью гидроксильных групп, при этом образуются двумерные островковые структуры, площадь которых увеличивается по мере дальнейшей обработки. На это указывало и усиление интенсивности полос поглощения как Si-H-, так и C-H-связей, вызванное увеличением площади, занятой оксидом.

Попытка установить общую взаимосвязь между индуктивными постоянными и энергетическими характеристиками исследованных матриц показала, что линейная корреляция наблюдается с такой величиной, как энергия кристаллического остова. Для поверхности арсенида галлия, состав которой можно представить как смесь оксидов галлия и мышьяка, экспериментальные значения σ_s^* хорошо укладывались на общую линейную зависимость. Оценка по этой зависимости предполагаемых значений σ_s^* для MgO и ZnO дала 2.8 и 2.2 соответственно. Определить их экспериментально не удалось из-за слабой электрофильности ДМХС.

VII. Заключение

Материал, рассмотренный в данном обзоре, свидетельствует о перспективности использования индуктивного эффекта и корреляционного анализа для изучения химических превращений на поверхности твердых веществ. Сопоставление значений индуктивных констант позволяет не только количественно оценить влияние остова и состояния поверхности различных твердых веществ при термообработке, но и прогнозировать направления поверхностных реакций с различными реагентами. Для этого необходимо сопоставить значения σ_s^* и σ^* заместителя в низкомолекулярном реагенте. Реакция будет направлена в сторону обмена данного заместителя на заместитель с большей индуктивной константой.

При изучении поверхностных реакций на объектах с малой поверхностью, например на монокристаллах, важно, что существует возможность установления их стехиометрии, когда использование прямых химико-аналитических методов затруднительно. Приведенный пример решения данной задачи для кремниевой матрицы убедительно демонстрирует возможности использования в этом случае параметрических констант корреляционных уравнений.

Дальнейшее развитие количественного подхода, основанного на использовании индуктивных постоянных, связано с выбором стандартной поверхностной реакции и определением ее констант (скорости, равновесия). Это позволит, используя даже однопараметровые корреляционные уравнения, учитывающие только индуктивный эффект, количественно прогнозировать характер и выходы поверхностных реакций. В качестве стандартной реакции можно использовать реакцию перегруппировки³³ между хемосорбированными хлор- и алкоксисиланами, константу равновесия которой достаточно легко найти экспериментально.

На современном этапе исследований учет индуктивного влияния заместителей, к которым можно отнести и остова твердого вещества, может быть проведен лишь в некотором приближении. Поэтому любая постановка задачи точного определения индуктивной составляющей в неоднородных поверхностных явлениях условна, и ее результат будет зависеть от выбора стандартного процесса, лежащего в основе используемой шкалы индуктивных постоянных. Однако такой подход, количественно характеризующий поверхностные процессы, может быть перспективен для разработки схем направленного синтеза поверхностных наноструктур и развития химической нанотехнологии.

* * *

В заключение автор выражает благодарность коллегам — участникам совместных работ, а также основателю научной школы по химии высокоорганизованных веществ члену-корреспонденту РАН В.Б.Алесковскому за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Обзор подготовлен при частичной финансовой поддержке в рамках гранта Президента РФ «Ведущие научные школы России» (проект НШ 2336.2003.3 «Химия высокоорганизованных веществ»).

Литература

1. В.А.Пальм. *Основы количественной теории органических реакций*. Химия, Ленинград, 1977
2. Л.Гаммет. *Основы физической органической химии*. Мир, Москва, 1972
3. W.Robert, J.Taft. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3120 (1952)
4. H.W.Thompson. *Spectrochim. Acta*, **16**, 238 (1960)
5. В.П.Милешкевич, Н.Ф.Новикова. *Успехи химии*, **50**, 85 (1981)
6. В.Б.Алесковский. *Журн. прикл. химии*, **55**, 725 (1982)
7. В.Б.Алесковский. *Химия надмолекулярных соединений*. Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, 1996
8. В.Б.Алесковский. *Журн. общ. химии*, **65**, 1928 (1995)
9. А.В.Киселев, В.И.Лыгин. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений*. Наука, Москва, 1972
10. В.Ф.Киселев. *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках*. Наука, Москва, 1970
11. А.А.Цыганенко, В.Н.Филимонов. *Докл. АН СССР*, **203**, 636 (1972)
12. А.А.Цыганенко, А.В.Хомея, В.Н.Филимонов. *Адсорбция и адсорбенты*, **4**, 86 (1976)
13. Ю.К.Ежовский, П.М.Вайнштейн, И.П.Гаврилина. *Хим. физика*, **15**, 104 (1996)
14. П.М.Вайнштейн, Ю.К.Ежовский, С.И.Кольцов. *Журн. физ. химии*, **55**, 394 (1981)
15. Ю.К.Ежовский, А.И.Клюйков. *Журн. физ. химии*, **72**, 908 (1998)
16. *Справочник химика. Т. 3*. Химия, Москва; Ленинград, 1971
17. Н.Г.Рослякова, В.Б.Алесковский. *Журн. прикл. химии*, **39**, 795 (1966)
18. Ю.К.Ежовский, П.М.Вайнштейн. *Изв. АН. Сер. хим.*, **10**, 1757 (1997)
19. В.А.Тертых, В.В.Павлов, К.И.Ткаченко, А.А.Чуйко. *Теорет. и эксперим. химия*, **11**, 174 (1975)

20. В.Н.Пак, Ю.П.Костиков. *Журн. прикл. спектроскопии*, **26**, 755 (1977)
21. К.Б.Яцимирский, В.В.Немошкालенко, А.А.Чуйко. *Металлофизика*, **60**, 60 (1975)
22. В.Н.Пак. *Журн. физ. химии*, **48**, 1631 (1974)
23. В.И.Лыгин, З.М.Мулдахметов, И.Т.Тусидбеков. *Кинетика и катализ*, **20**, 780 (1979)
24. C.Morterra, M.I.Low. *J. Chem. Phys.*, **73**, 321 (1969)
25. М.Г.Воронков, В.П.Милешкевич, Ю.Л.Южелевский. *Силоксановая связь*. Наука, Новосибирск, 1976
26. Ю.Г.Горлов, В.Г.Головатый, Н.М.Конопля, А.А.Чуйко. *Теорет. и эксперим. химия*, **16**, 202 (1980)
27. Ю.К.Ежовский. *Журн. физ. химии*, **61**, 1598 (1987)
28. Ю.К.Ежовский, П.М.Вайнштейн. *Журн. прикл. химии*, **71**, 227 (1998)
29. M.R.Basila. *J. Chem. Phys.*, **35**, 1151 (1961)
30. В.Г.Литовченко. В кн. *Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Вып. 12*. Наукова думка, Киев, 1973. С. 3
31. Ю.К.Ежовский, П.М.Вайнштейн, С.И.Кольцов. *Журн. физ. химии*, **60**, 701 (1986)
32. Р.Аззам, Н.Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет*. Мир, Москва, 1981
33. П.М.Вайнштейн, Ю.К.Ежовский, С.И.Кольцов. *Журн. прикл. химии*, **58**, 740 (1985)

QUANTITATIVE ESTIMATION OF THE REACTIVITY OF THE SURFACE OF SOLIDS ON THE BASIS OF INDUCTIVE CONSTANTS

Yu.K.Ezhovskii

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

26, Moskovskii prosp., 190013 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)112-7791

The possibility of using correlation analysis and the values of inductive constants for quantitative estimation of the reactivity of the solid surface and for predicting the character of surface reactions is discussed on the basis of the macromolecular concept of the structure of solids. The results of experimental studies of the reactivity of some solid oxides and single crystal matrices, which confirm the good prospects of this approach, are presented.

Bibliography — 33 references.

Received 27th February 2003