

УДК 661.862.22./868.1/.2 : 66-936.7 : 547.245

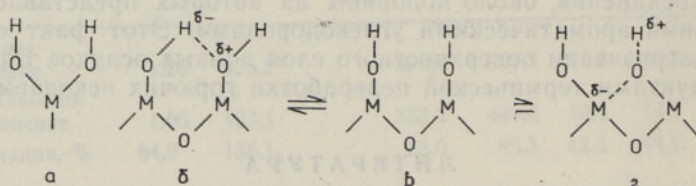
Я. ВИЙРА

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ ТРИМЕТИЛИОД- И ТРИМЕТИЛЭТОКСИСИЛАНОМ

(Представил И. Клесмент)

Химическое модифицирование оксидных поверхностей проводят в различных целях — для активации катализаторов гетерогенного катализа, улучшения свойств стационарной фазы в хроматографии, повышения стабилизирующего действия наполнителей в полимерных композициях и т. д. Все больше внимания обращают на герметизацию и стабилизацию полупроводниковых материалов путем химического модифицирования поверхностной оксидной пленки [1, 2].

Как известно [3], на поверхности оксидов металлов находятся гидроксильные группы, среди которых, как показано на схеме, различают геминальные (а), вицинальные (б), изолированные (в) и координативно связанные с ионами металла (г):



Химическое модифицирование оксидов металлов состоит в блокировании поверхностных гидроксильных групп, способных связывать молекулы воды водородной связью, соединениями, придающими поверхности гидрофобность, высокую термическую и гидролитическую стабильность. Широко известными модификаторами являются кремнийорганические соединения, в том числе силаны [4]. Распространено силилирование материалов на основе диоксида кремния [5].

Характер подготовки поверхности определяется малой гидролитической стабильностью большинства силанов-модификаторов. В таком случае неизбежны термовакуумирование образцов для удаления адсорбированной воды и проведение реакции в атмосфере инертного газа или в сухом боксе. Исключение составляют алкоксисиланы, конденсация которых с поверхностными гидроксильными группами катализируется адсорбированной водой [6, 7].

При силилировании выделяются соединения, которые, в свою очередь, могут взаимодействовать с поверхностью, вызывая нежелательные вторичные реакции. Так, при реакции алкоксисиланов выделяются в качестве побочных продуктов спирты, которые могут этерифицировать поверхность кремнезема [7], а также оксида алюминия [4].

Данные о хемосорбции галогеноводородов, образующихся при конденсации галогеносиланов с поверхностными гидроксильными группами, весьма противоречивы. Так, по одним данным, хемосорбция хлороводо-

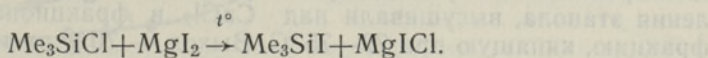
рода невозможна на диоксиде кремния, но протекает на оксидах металлов [8]. По другим данным, только иодоводород не взаимодействует с силанольными (Si—OH) и Al—OH-группами на поверхности цеолита [9]. В то же время продукты силилирования кремнезема триметилгалогенсиланами галогенов не содержит [10]. В последнем случае самым активным модификатором оказался иодсилан. Надо считаться и с физической адсорбцией галогеноводородов на силилированных поверхностях, освобождение от которых осуществляется вакуумированием. Хемосорбированные атомы галогенов гидролизуются водяным паром [8].

Отдельным аспектом модифицирования является характер реакционной среды. По агрегатному состоянию реагента различают в основном три метода силилирования: 1) введение жидкого силана в контакт с оксидом и нагревание до реакционной температуры; 2) использование раствора силана в органическом растворителе в тех же условиях; 3) пропускание смеси паров силана с индифферентным газом через оксид, который перемешивают и держат при заданной температуре [7, 9]. Газофазное модифицирование позволяет свести протекание вторичных реакций до минимума (поскольку удаление продуктов реакции в жидком состоянии затруднено) и получить химически более однородную поверхность [11]. Энергетически более однородная поверхность образуется при модифицировании образцов с меньшей исходной плотностью гидроксильных групп на поверхности, достигаемой вакуумированием при температуре 1000 °С и давлении 10⁻⁴—10⁻⁵ тор (для кремнезема). При этом надо учитывать, что такая поверхность после модифицирования частично регидроксيليруется путем гидролиза водяным паром силоксановых связей, образовавшихся при термообработке [12, 13].

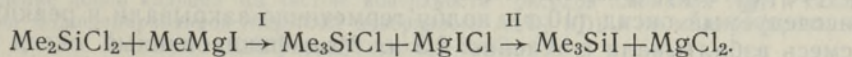
Оптимальная температура проведения реакции зависит от сорбционных характеристик модификаторов. Например, переход физической адсорбции триметилхлорсилана в хемосорбцию при 210—310 °С является нижней границей оптимального температурного режима модифицирования [9, 11]. При 380 °С происходит полное замещение гидроксильных групп на кремнеземе в течение 2 ч. В случае триметилиодсилана для этого требуется 0,5 ч при 25 °С [10]. Следовательно, в последнем случае оптимальная температура силилирования достигается в пределах жидкой фазы (температура кипения триметилиодсилана 106,5 °С).

В данной работе приводятся результаты исследования особенностей силилирования оксидов металлов IIIA группы периодической системы, в частности оксидов алюминия, галлия и индия. Поскольку литературные данные по этому вопросу сравнительно неполны [4, 14—16] и не касаются оксидов галлия и индия, модифицирование оксидов металлов IIIA группы изучали, руководствуясь данными о диоксиде кремния. Выбор силилирующих агентов, использованных для модифицирования диоксида кремния, в данном случае аналогичен. Совпадает и общий ход силилирования. Для модифицирования исследуемых оксидов применяли триметилиодсилан (Me₃SiI) и -этоксисилан (Me₃SiOEt), которыми уже были силилированы поверхности кремнезема [10], цеолита [9], аэросила [15, 17], TiO₂ и α-Al₂O₃ [15].

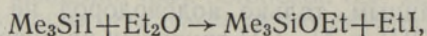
В основу синтеза Me₃SiI была положена методика [18], по которой в ксилольном растворе происходит следующая замена галогена:



В данной работе предположено участие галогенида магния как побочного продукта реакции Гриньяра во вторичной реакции замены галогена:

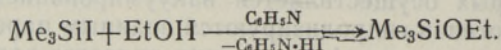


Так как Me_3SiI неустойчив в эфирной среде [18]

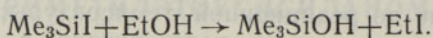


после синтеза реактива Гриньяра эфир заменили ксиленом. Такого метода синтеза в литературе не описано [19].

Синтез Me_3SiOEt проводили аналогично алкоголизу соответствующего хлорсилана [20]:



При отсутствии связывающего иодоводород агента реакция идет по иному пути:



Экспериментальная часть

Реактивы: 1) обезвоженный P_2O_5 и Na диэтиловый эфир; 2) магниевая стружка; 3) свежеперегнанный метилиодид (х. ч.); 4) ректифицированный диметилдихлорсилан; 5) бензен (ч. д. а.); 6) толуен (ч. д. а.); 7 и 8) обезвоженные P_2O_5 п-ксилен (ч.) и гексан (ч.); 9) металлический натрий; 10) абсолютный этанол; 11) обезвоженный КОН пиридин; 12) Al_2O_3 (ч. д. а.); 13) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (о. ч.); 14) In_2O_3 (о. ч.)

Триметилиодсилан. Предварительно синтезировали метилмагнийиодид (0,35 моля), который растворяли в 50 мл п-ксилена. Полученный раствор добавляли в течение 2 ч к раствору 0,35 моля диметилдихлорсилана в 200 мл п-ксилена. Реакцию проводили в атмосфере аргона при температуре 5°C , постоянном перемешивании и в темноте, так как Me_3SiI разлагается под действием света, особенно при высоких температурах. Добавив весь метилмагнийиодид, реакционную смесь нагревали до кипения. В течение 3 ч температуру кипения поднимали до 96°C . Нагревание прекращали и реакционную смесь оставляли на ночь.

Полученный раствор триметилиодсилана в п-ксилене фракционировали, собирая фракцию, кипящую в интервале $102\text{--}110^\circ\text{C}$ (главная масса — при 108°C). Выход — 53% от теоретического.

Триметилэтоксисилан синтезировали из триметилиодсилана замещением иода на этоксигруппу. Реакцию проводили в колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, термометром и устройством для ввода и отвода газа. К 0,19 моля триметилиодсилана, растворенного в 200 мл п-ксилена, добавляли в течение 1,5 ч раствор 0,26 моля абсолютного этанола и 0,26 моля сухого пиридина в 50 мл п-ксилена. Синтез проводили в атмосфере аргона при 5°C . После добавления всей порции этанола с пиридином давали температуре подняться до комнатной. Раствор декантировали с осадка и фракционировали, собирая фракцию, кипящую в интервале $66,4\text{--}75,0^\circ\text{C}$. При температуре $66,4^\circ\text{C}$ кипит азеотроп триметилэтоксисилана с этанолом, при $75,0^\circ\text{C}$ — чистый триметилэтоксисилан. Оставшийся осадок обрабатывали льдом, выделяя еще некоторое количество ксиленового раствора, которое соединяли с продуктом фракционирования. Полученный раствор промывали дважды водой для удаления этанола, высушивали над CaCl_2 и фракционировали, отбирая фракцию, кипящую при $72\text{--}75^\circ\text{C}$. Выход — 70% от теоретического.

Силилирование оксидов алюминия, галлия и индия Me_3SiI . Предварительно все оксиды прокаливали в течение 24 ч при 500°C для удаления с их поверхности адсорбированной воды.

К раствору триметилиодсилана (0,0075 моля) в гексане добавляли исследуемый оксид (10 г), колбу герметично закрывали и реакционную смесь взбалтывали в течение 0,5 ч. Модифицированный оксид промы-

вали 5 раз гексаном по 30 мл для удаления избытка триметилсидлана. Для удаления остатков гексана осадок выдерживали в вакууме. После этого образец разделяли на две части: первую промывали водой до нейтральной реакции и исчезновения ионов I^- , вторую этерифицировали этилатом натрия [21]. Для этого к оксиду (5 г) добавляли 1%-ный раствор этилата натрия (0,004 моля) в этаноле и реакционную смесь взбалтывали в течение часа. Полученный образец промывали этанолом и водой до нейтральной реакции и исчезновения ионов I^- .

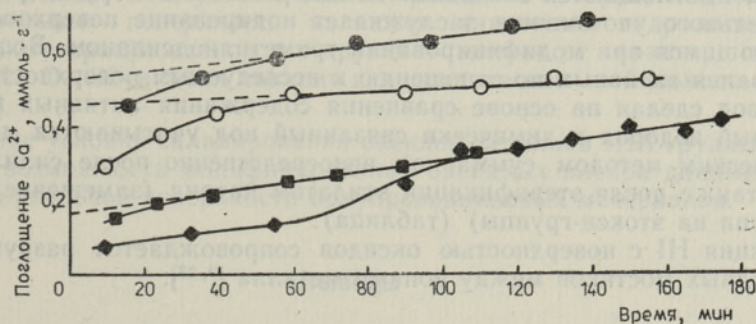
Обе части модифицированного оксида высушивали при 110°C в течение 5 ч и определяли содержание гидроксильных групп реактивом Гриньяра по методике [22]. Полученные результаты представлены в таблице.

Концентрация активных центров на модифицированной поверхности оксидов алюминия, галлия и индия, определенная металлоорганическим и ионообменным (данные в скобках) методами, ммоль · г⁻¹

Оксид	Модификатор				Без модификатора
	Me ₃ SiOEt	EtOH	Me ₃ SiI		
			непосредственно после силилирования	после этерификации	
Al ₂ O ₃	0,225(0,45)	—	0,296	0,250	0,529 (5,17*)
β-Ga ₂ O ₃	0,198(0,130)	0,165(0,160)	0,201	0,146	0,165 (6,53*)
In ₂ O ₃	—	—	0,076	0,054	0,047 (8,95*)

* Количество групп на 1 нм².

Силилирование оксидов алюминия и галлия Me₃SiOEt. Раствор 0,03 моля Me₃SiOEt в 16 мл толуена (1:4 по объему) добавляли к 3 г воздушносухого оксида в колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Суспензию размешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, затем температуру повышали со скоростью 15°C/ч до 100°C. Модифицированный оксид промывали 4 раза толуеном и 2 раза бензеном. Остатки растворителей удаляли в вакууме. Определяли содержание гидроксильных групп в модифицированных оксидах по металлоорганической и ионообменной методикам [22]. Образец β-Ga₂O₃ кипятили в этаноле в течение суток для изучения его хемосорбции и определяли концентрацию OH-групп названными методами. Результаты анализов представлены в таблице и на рисунке.



Поглощение ионов кальция на чистой поверхности оксидов алюминия (●) и галлия (■), на модифицированной Me₃SiOEt поверхности Al₂O₃ (○) и на модифицированной EtOH поверхности β-Ga₂O₃ (◆).

Обсуждение результатов

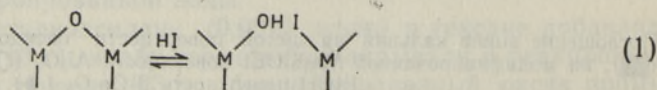
В случае Al_2O_3 , силилированного Me_3SiOEt , концентрация поглощенных ионов Ca^{2+} , определенная ионообменным методом, вдвое превышает содержание ОН-групп, определенное металлоорганическим методом (рисунок, таблица). Отсюда следует, что поглощение ионов Ca^{2+} на модифицированном Al_2O_3 носит в данном случае эквимольный характер по отношению к содержанию ОН-групп (т. е. ионы $\text{Ca}(\text{OH})^+$ поглощаются) [22]. При равномерном распределении групп на поверхности наименьшее расстояние между ними определяется как квадратный корень от площади, которую данная группа занимает (от т. н. посадочной площадки). Поскольку на чистой поверхности Al_2O_3 находится примерно пять ОН-групп на 1 нм^2 и в среднем три из них силилированы Me_3SiOEt , можно считать, что соседние ОН-группы на чистой и модифицированной поверхностях удалены друг от друга на 0,45 и 0,7 нм соответственно. Следовательно, поглощение ионов Ca^+ при расстоянии 0,45 нм между ОН-группами носит эквивалентный характер, а при расстоянии 0,7 нм — эквимольный.

С другой стороны, степень модифицирования определяется стерическими препятствиями при замещении ОН-групп триметилсилильными группами. Поскольку плотность последних на модифицированной Me_3SiOEt поверхности Al_2O_3 составляет, по нашим данным, 2,6—3,4 группы на 1 нм^2 , посадочной площадкой Me_3Si -групп можно считать 0,33—0,35 нм^2 . Эти данные соответствуют литературным: 0,35 нм^2 [23] и 0,43 нм^2 [17].

Для определения гидрофобности модифицированной Me_3SiOEt поверхности Al_2O_3 образец хранили на воздухе в течение 2 недель. За это время на поверхности адсорбировалось 0,085 ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$ воды или в среднем одна молекула на 2,65 ОН-групп. Это говорит о частичном экранировании сохранившихся ОН-групп Me_3Si -группами. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ практически не удалось модифицировать Me_3SiOEt по использованной методике (таблица). Как уже отмечалось, силилирование алкоксисиланами может привести к этерификации поверхности. Изучение хемосорбции этанола на образце $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ по металлоорганической и ионообменной методикам дало практически совпадающие результаты: определенное и исходное содержания гидроксильных групп оказались равными (таблица). Это показывает, что этанол не хемосорбируется на поверхности, иначе концентрация ОН-групп, определенная металлоорганическим методом, уменьшилась бы с образованием этокси-групп, которые не замещаются реактивом Гриньяра. Содержание ОН-групп по ионообменному методу в любом случае равняется исходному из-за гидролиза этокси-групп в щелочной среде. Следовательно, по мере десорбции этанола ионы Ca^{2+} поглощаются эквивалентно содержанию ОН-групп (рисунок).

Отдельного упоминания заслуживает иодирование поверхности HI , выделяющимся при модифицировании триметилиодсиланом. Вопреки [9] HI оказался активным по отношению к исследуемым поверхностям. Такой вывод сделан на основе сравнения содержания активных центров (активный водород и химически связанный иод учитываются металлоорганическим методом суммарно) непосредственно после силилирования, а также после этерификации этилатом натрия (замещение иодидных групп на этокси-группы) (таблица).

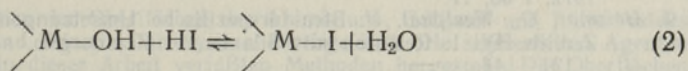
Реакция HI с поверхностью оксидов сопровождается разрушением кислородных мостиков между ионами металла [9, 23]:



В результате этого процесса число активных центров на поверхности удваивается. Этим и объясняется их повышенное содержание по сравнению с наблюдавшимся на исходной поверхности $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и In_2O_3 непосредственно после силилирования Me_3SiI . В случае Al_2O_3 с поверхностью реагирует сравнительно небольшая часть HI (около 14%), выделяющегося при модифицировании, а в случае $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и In_2O_3 — около 75 и 100% соответственно. Эти результаты получены из анализа данных этерификации оксидных поверхностей, иодированных в ходе силилирования.

Разница между содержанием активных центров на поверхности исследованных оксидов до и после этерификации соответствует содержанию I-групп на поверхности, а также OH-групп, образовавшихся при вторичной реакции с HI (схема (1), таблица). Это позволяет найти концентрацию OH-групп, не поддавшихся силилированию, а тем самым, зная удельную поверхность, и плотность Me_3Si -групп. Таким путем найдено, что на Al_2O_3 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и In_2O_3 не подверглись силилированию 0,204, 0,091 и 0,032 ммоль \cdot г⁻¹ OH-групп соответственно. Следовательно, при модифицировании Me_3SiI замещались триметилсилильными группами 0,325 ммоль \cdot г⁻¹ OH-групп на Al_2O_3 , 0,074 ммоль \cdot г⁻¹ — на $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и 0,015 ммоль \cdot г⁻¹ — на In_2O_3 , или 62, 45 и 32%. Эти данные соответствуют посадочной площадке Me_3Si -групп: 0,32, 0,34 и 0,35 нм². Молярное соотношение иодидных и триметилсилильных групп равняется при этом прореагировавшей с поверхностью части иодоводорода.

Полученные результаты согласуются с данными силилирования Me_3SiOEt , доказывая правильность хода рассуждений и подтверждая образование монослоя триметилсилильных групп на поверхности исследованных оксидов. Отсюда следует также, что реакция замещения гидроксильных групп



сильно сдвинута влево (иначе не произошло бы эквимольного образования I- и OH-групп, сопровождающего доминирующую вторичную реакцию HI с M-O-M -связями (1)).

О гидролитической стабильности M-O-Si -связей на модифицированной поверхности исследуемых оксидов конкретных литературных данных нет. Отмечается лишь, что силильные поверхности оксидов весьма стабильны при гидролизе [4]. По нашим данным, модифицированные поверхности устойчивы к воздействию раствора щелочи (при анализе ионообменным методом) и к кислой среде, образующейся в реакции (2). Такой вывод согласуется с точкой зрения, по которой, с одной стороны, силильные поверхности являются аналогами гидролитически устойчивых гетеросилоксанов, а с другой — именно от характера соединения с M-O-Si -связями зависит гидролитическая стабильность этих связей [24].

Изучение условий силилирования оксидов металлов IIIA группы подтвердило возможность модифицирования оксидных пленок данных элементов на реальной поверхности полупроводниковых материалов.

Выводы

1. Проведен синтез триметилдиосилана по методике, не описанной в литературе.
2. Хемосорбция иодоводорода сопровождается разрушением M-O-M -связей и возрастает в направлении $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$.

3. Модифицированные триметилиодсиланом и триметилэтоксисиланом поверхности оксидов содержат монослой триметилсилильных групп, посадочная площадка которых составляет 0,32—0,35 нм² (модификация β -Ga₂O₃ триметилэтоксисиланом по разработанной методике не удалась).

4. Триметилсилильные группы, экранируя активные центры адсорбции воды, придают поверхности гидрофобность.

5. Силилированные поверхности исследованных оксидов гидролитически весьма стабильны.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Haller, J.* Covalently attached organic monolayers on semiconductor surfaces. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, N 26, 8050—8055.
2. Патент ФРГ № 2 019 099, 1975.
3. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М., 1984, 148.
4. *Boehm, H.-P., Knözinger, H.* Nature and estimation of functional groups on solid surfaces. — *Catalysis: Science and Technology*, 1983, **4**, 39—207.
5. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М., 1986, 44—74.
6. *Majors, R. E., Hopper, M. J.* Studies of siloxane phases bonded to silica gel for use in high performance liquid chromatography. — *J. Chromatogr. Sci.*, 1974, **12**, 767—778.
7. *Sindorf, D. W., Maciel, G. E.* Solid-state NMR studies of the reactions of silica surfaces with polyfunctional chloromethylsilanes and ethoxymethylsilanes. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, **105**, N 12, 3767—3776.
8. *Parjitt, G. D., Ramsbotham, J., Rochester, C. H.* Infra-red study of reactions of silicon, titanium and tin tetrachlorides with rutile. — *J. Chem. Soc. Faraday*, 1972, **1** 68, 17.
9. *Geismar, G., Westphal, U.* Strukturspezifische Umsetzungen der Silanolgruppen am Zeolith HY. 1. Reaktion mit Silanen. — *Z. anorgan. allgem. Chem.*, 1982, **484**, 131—141.
10. *Тертых В. А., Белякова Л. А., Варварин А. М., Лазукина Л. А., Кухарь В. П.* Взаимодействие триметилгалогенсиланов с поверхностью кремнезема. — *Теор. и эксперим. хим.*, 1982, **18**, № 6, 717—722.
11. *Киселев А. В., Кузнецов Б. В., Ланин С. Н.* Химическое модифицирование органо-монохлорсиланами и гексаметилдисилазаном аэросилогелей, его влияние на адсорбционные свойства. — *Коллоид. ж.*, 1982, **44**, 456—463.
12. *Кузнецов Б. В., Ланин С. Н.* Адсорбционно-калориметрический метод контроля полноты модифицирования кремнезёмов. — В кн.: Восьмая всесоюзная конференция по калориметрии и химической термодинамике, 25—27 сент. 1979. Тезисы докл. II. Иваново, 1979, 280—282.
13. *Киселев А. В., Кузнецов Б. В., Ланин С. Н.* Адсорбционные свойства дегидроксилированных кремнезёмов, модифицированных триметилхлорсиланом. — *Вести. Моск. ун-та. Химия*, 1976, № 3, 366—368.
14. *Kulkarni, R. D., Goddard, E. D.* The nature of silane at the interface of treated fillers. — *Int. J. Adhes. Adhes.*, 1980, **1**, N 2, 73—78.
15. *Броун Э. В.* О характере взаимодействия триметилэтоксисилана с твердыми поверхностями различной природы. — *Ж. физ. хим.*, 1971, **45**, № 6, 1597.
16. *Van Velzen, P. N. T., Raas, M. S.* An IETS study of the silylation of plasma Al₂O₃ with four trimethylsilylamines and hexamethyldisiloxane. — *Surface Sci.*, 1985, **161**, N 2—3, L605—L613.
17. *Броун Э. В., Королев А. Я., Виноградова Л. М., Аргамонова Р. В., Шенькова Т. В.* Инфракрасное спектроскопическое исследование хемосорбции кремнийорганических соединений на поверхности аэросила. — *Ж. физ. хим.*, 1970, **44**, № 3, 797—799.
18. *Krüerke, U.* Halogen-Austausch an Chlorsilanen und die Tetrahydrofuran-Spaltung durch Brom- und Jodsilane. — *Chem. Ber.*, 1962, **95**, 174—182.
19. *Wilkinson, G.* (ed.). *Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds.* Oxford—New York et al., 1982, **2**, 178, 182, 183; **7**, 639.
20. *Sauer, R. O.* Derivatives of the methylchlorosilanes. I. Trimethylsilanol and its simple ethers. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, N 10, 1707—1710.
21. *Vidal, A., Papirer, E., Donnet, J. B.* Modifications superficielles et gréffage sur alumine. — *J. Chim. Phys.*, 1974, **71**, 445—447.

22. Вийра Я. Определение концентрации гидроксильных групп на поверхности оксидов алюминия, галлия и индия. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 2, 120—125.
23. Stark, F. O., Johansson, O. K., Vogel, G. E., Chaffee, R. G., Lacefield, R. M. The interactions between trialkylsilanes and E-glass or aerosil surfaces. Reactions of trimethylsilanol, trimethylchlorosilane, and hexamethyldisilazane. — J. Phys. Chem., 1968, 72, N 8, 2750—2754.
24. Воронков М. Г., Малетина Е. А., Роман В. Г. Гетеросилоксаны. Новосибирск, 1984, 114, 125.

Институт термофизики и электрофизики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/1 1987

J. VIIRA

ALUMINIUM-, GALLIUM- JA INDIUMOKSIIDI PINNA KEEMILINE MODIFITSEERIMINE TRIMETÜÜLJODO- JA TRIMETÜÜLETOKSÜSILAANIGA

On silüleeritud alumiinium-, gallium- ja indiumoksiidi pind trimetüüljodo- ja trimetüületoksüsilaaniga, mis on sünteesitud käesolevas töös esitatud meetodika alusel. Uri-tavad pinnad kattuvad trimetüüsilüülrühmade monokihiga, millest iga rühm hõlmab 0,32—0,35 nm² suuruse pinna. Trimetüüljodosilaaniga modifitseerimisel kulgeb sekundaarse reaktsioonina vesinikjodiidi kemosorptsioon oksiidide pinnal, millega kaasneb sidemete M—O—M lõhustumine.

J. VIIRA

DAS CHEMISCHE MODIFIZIEREN DES ALUMINIUM-, GALLIUM- UND INDIUMOXIDES MIT DEM TRIMETHYLJOD- UND TRIMETHYLÄTHOXYSILAN

Es wurde die Silylation der Oberflächen des Aluminium-, Gallium- und Indiumoxides mit dem Trimethyljod- und Trimethyläthoxysilan durchgeführt. Die silylierenden Agenten wurden auf Grund der in dieser Arbeit verfaßten Methoden hergestellt. Die Oberflächen der Oxide bedecken sich mit der Monoschicht von Trimethylsilylgruppen, von denen jede eine Fläche von 0,32—0,35 nm² einnimmt. Beim Modifizieren mit dem Trimethyljodsilan findet als Sekundärreaktion die Chemisorption des Jodwasserstoffes auf den erforschten Oberflächen statt, wobei die Brücken M—O—M gespalten werden. Silylierte Oberflächen sind wie Heterosiloxane hydrolytisch genügend stabil und hydrophob.