

В.І. Шупенюк<sup>1</sup>, С.В. Мамикін<sup>2</sup>, Т.М. Тарас<sup>1</sup>, М.П. Матківський<sup>1</sup>,  
О.П. Сабадах<sup>1</sup>, О.М. Матківський<sup>1</sup>

## Структура та морфологія плівок триазенів на основі антрахінону на кремнієвій підкладці

<sup>1</sup> ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, Україна,  
[vasyl.shupeniuk@pnu.edu.ua](mailto:vasyl.shupeniuk@pnu.edu.ua)

<sup>2</sup> Інститут фізики напівпровідників імені В.С. Лашкарьова НАН, Київ, Україна, [smamykin@gmail.com](mailto:smamykin@gmail.com)

Підбрано оптимальний метод нанесення триазенів антрахінонової серії на кремнієву підкладку для одержання плівок нанометрового розміру, які можна використати як діелектричні ароматичні буферні шари. Дослідження морфології плівок триазенів показало, що на фоні змінної товщини шарів триазенів наявні делокалізовані глобулярні мікроутворення антрахінонових макромолекул в основному сферичної форми. На окисдовану поверхню підкладки триазени наносяться краще, ніж на ті, що без оксиду. Це пов'язано з розподілом електронної густини в триазенах, що створює додаткову систему спряження з Si/SiO<sub>2</sub>, а наявність об'ємних ароматичних замісників погіршує рівномірність нанесення плівки і зменшує її товщину.

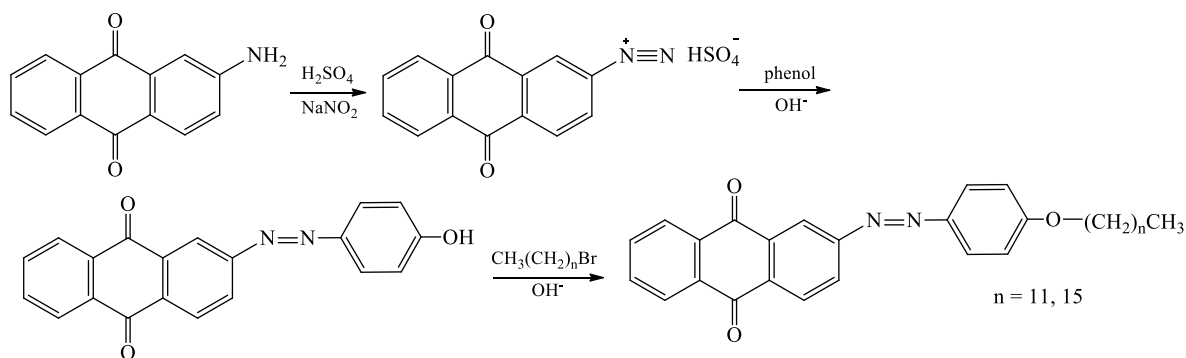
**Ключові слова:** плівки триазенів, антрахінон, електронна густина, антрахінон-2-діазоній, кремнієва підкладка.

Стаття поступила до редакції 24.01.2020; прийнята до друку 15.03.2020.

### Вступ

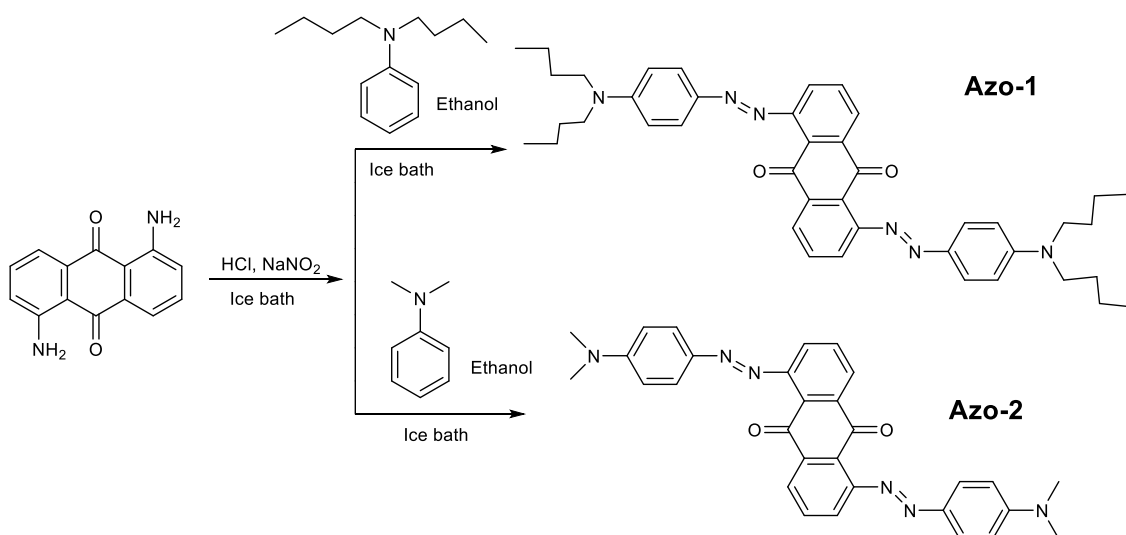
В останні роки велика увага приділяється вивченню органічних електропровідних триазенових полімерів [1-2], внаслідок високої світлочутливості триазенової групи (N-N=N-), яка може підвищуватися при дії різних випромінювань [3-4]. Різними фізико-хімічними методами обробки поверхні, такими як іонне бомбардування, термовідпал, УФ опроміння, гідрогенізація, окиснення, можна ефективно змінювати змочуваність і адгезію триазенів в наноструктурних плівках [5-6].

Лі Хай-Уінг та Лей Ліанг-Кай [7] описали синтез нових Ленгмюр-Блоджет органічних супертонких плівок із тонкошаровою структурою, які містять азопохідні 9,10-антрахінону з довгими алкільними ланцюгами і специфічними властивостями, як електрохромізм і фотохромізм. Похідні азоантрахінону були синтезовані із 2-аміноантрахінону, який розчиняли у концентрованій сульфатній кислоті і діазотували водним розчином натрій нітриту та сполучали реакцією азосполучення із фенолом:



Юхі Жанг [8] із співробітниками досліджував можливість використання азопохідних 9,10-антрахінону (товщиною органічного шару 85 нм) в пристроях для зберігання даних. Синтезували ці

сполуки класичною реакцією сполучення, приливаючи до етанольного розчину похідного аніліну діазорозчин 9,10-антрахінон-1,4-діазоній катіону:



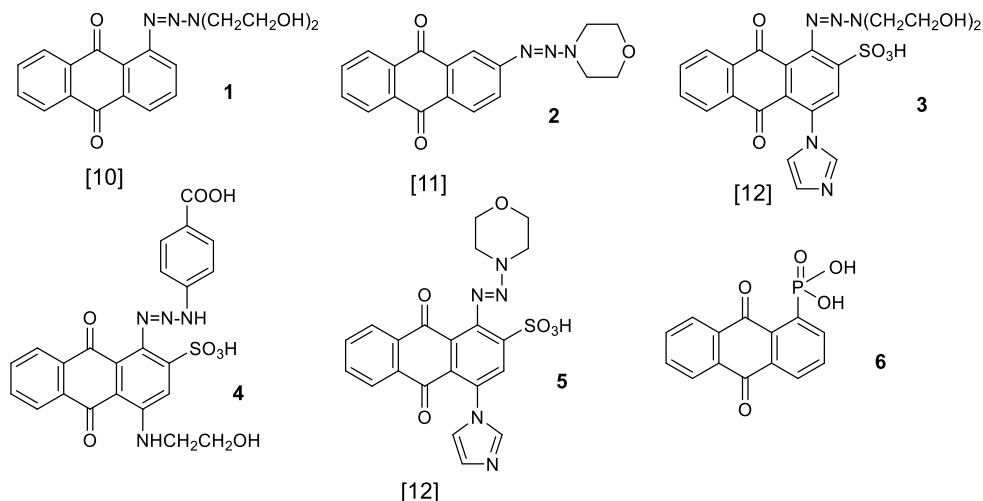
Електроактивні шари вакууму, осаджені Azo-1, який містив подвійну кон'юговану магістраль і довші алкільні ланцюги, можуть зберігати незмінну якість плівки від кімнатної температури до 125 °С, і відповідні пристрої демонструють відмінні потрібні показники зберігання даних, тоді як «аналог Молекули Azo-2, мають слабку стійкість плівки і навіть не мають типових електричних характеристик. Результат показує, що відповідна довжина кон'югованої магістральної та алкільного ланцюга може призвести до утворення плівки, складеної свердловиною  $\pi - \pi$  [8-9].

В даній роботі досліджується особливості осадження плівок триазенів на окислену підкладку кремнію методами мікрофотографії та спектральної еліпсометрії. Зразки триазенів (1-5) нами були раніше синтезовані і описані [10-12], як сполуку порівняння використовували 1-антрахінонфосфонову кислоту (6).

## I. Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були плівки антрахінонових триазенів (1-5) і 1-антрахінонфосфонові кислоти (6), які отримували з насиченого розчину ацетону в 1мл якого розчиняли 10 мг зразків (1-6). Для покращення змочуваності поверхні підкладки і, як наслідок адгезії плівок до поверхні, пластини Si n-(100), КСФ  $\sim 0,5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$  ( $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), були гідротермально окиснені при  $T = 500^\circ\text{C}$  на протязі кількох годин. Товщина плівки  $\text{SiO}_2$  трохи відрізнялась від підкладки до підкладки і визначалась для кожної окремо. Потім підкладки окисленого кремнію частково занурювались в насичені розчини триазенів в ацетоні з наступним повільним витягуванням з розчину.

Структура та морфологія плівок триазенів на основі антрахінону на кремнієвій підкладці



Для оцінки рівномірності нанесення плівки, їх товщини визначались в трьох точках на зразку методом спектральної еліпсометрії в рамках оптичної моделі, представленій у таблиці 1. Перша точка ближче до вільної від плівки поверхні (знизу), друга по центру, третя – ближче до верхнього краю, товщини приведені в таблиці 2.

**Таблиця 1**

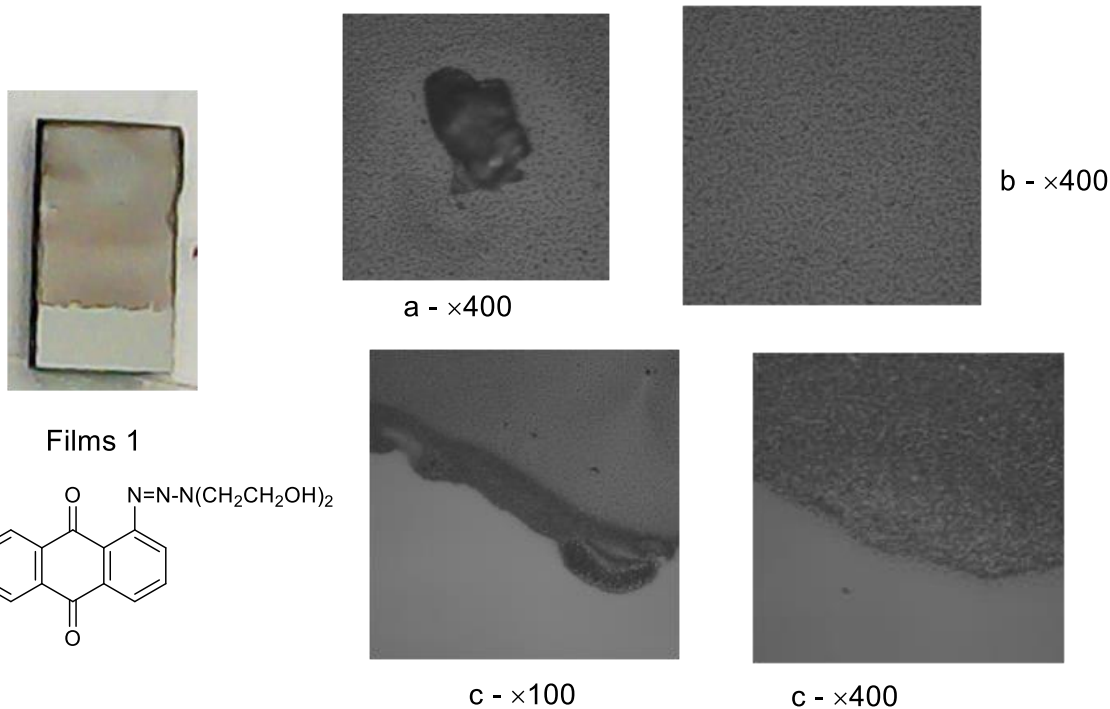
Оптична модель досліджуваних структур на прикладі триазенового зразка №1

2	триазен n1 точка 2	87,688 нм
1	SiO <sub>2</sub>	25,172 нм
0	Si	0,45 нм

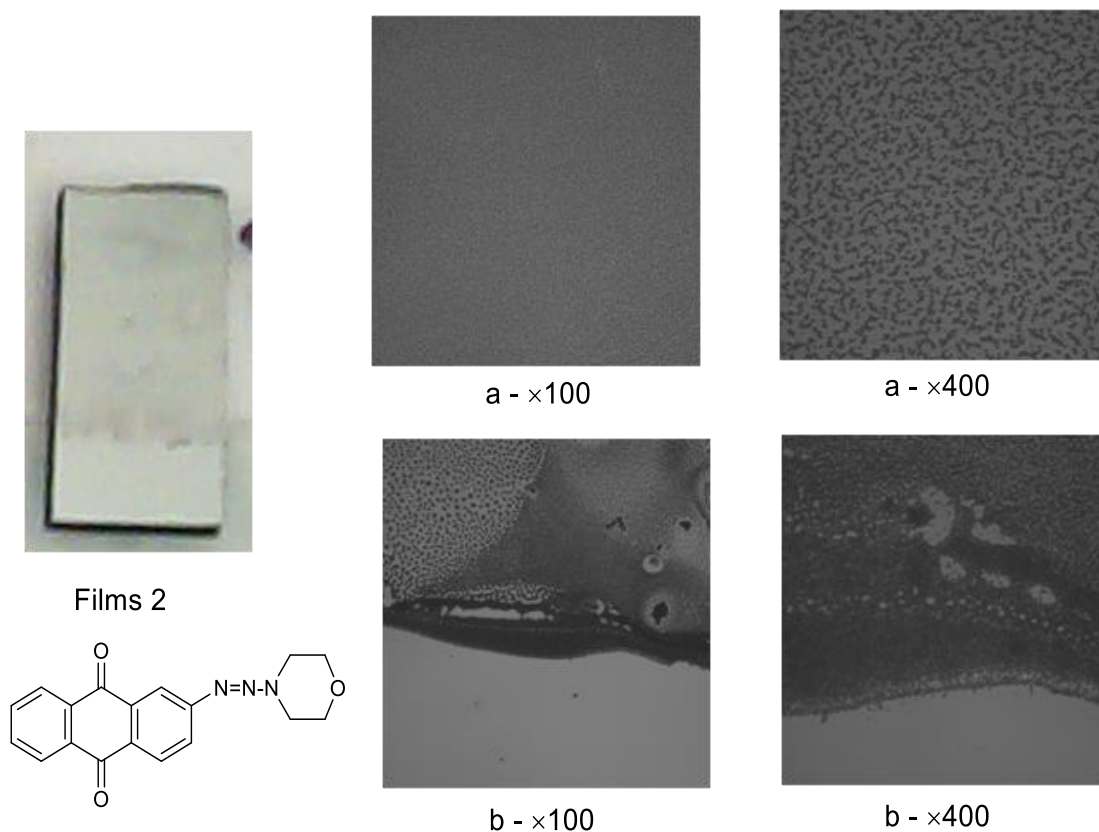
**Таблиця 2**

Товщини плівок SiO<sub>2</sub> та триазенів на підкладках Si

Зразок	Товщина SiO <sub>2</sub> , nm			Товщина плівки, nm		
	Точка 1	Точка 2		Точка 1	Точка 2	
1	24,7	24,7	24,7	87,9	82,8	80,5
2	25,3	24,9	34,3	176,3	176,7	148,5
3	24,2	21,8	24,2	2,1	0,37	3,4
4	26,0	26,3	21,1	6,4	6,4	8,1
5	18,5	18,5	18,7	0,12	2,1	7,8
6	35	-	-	1,2	-	-



**Рис. 1.** Мікрофотографії поверхні плівки 1: а – утворення великого зародка у верхньому куті > 170нм; б – сферичні частинки в центрі плівки; с – зображення границі плівки.



**Рис. 2.** Мікрофотографії поверхні плівки 2: а – сферичні частинки в центрі плівки; б – зображення границі плівки.

### Аналіз морфології поверхні плівок

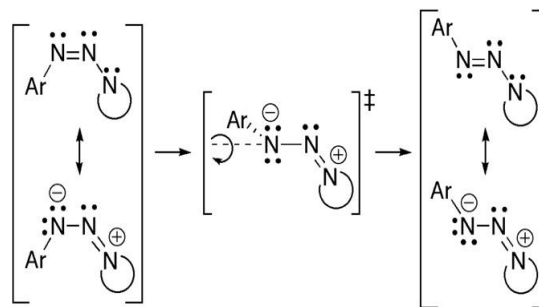
Структуру поверхні плівок досліджено за допомогою мікротвердоміра NEXUS A412, зі збільшенням в 100 та 400 разів. При масштабі x100 картинка по горизонталі становить 450x450 мкм, а при x400 складає 110x110 мкм. Фотографії зразків плівок з різним збільшенням наведені на рис. 2-7.

## II. Виклад основного матеріалу і обговорення результатів

На мікрофотографій поверхні плівок спостерігаються чітко виражені сферичні частинки різного розміру, що вказує на нерівномірний ріст зародків на поверхні підкладки. Що пов'язано на нашу думку з кількома факторами такими як: відсутність стабільного зв'язку між підкладкою та макромолекулами деяких досліджуваних антрахінонів; дефектами упакування, які виникають за коалесценції зародків. Причина їх виникнення є порушення порядку чергування молекулярних площин під час злиття стабільних зародків. Дефекти упакування можуть виникати і в місцях контакту зародка і підкладки і зображені на рис. 2-3, ймовірно через ефект пластичної деформації вирощуваної плівки. Природи підкладки та її попередня обробка теж є важливою, зняття оксиду з поверхні фторидною кислотою не збільшувало адгезію плівок до поверхні підкладки (рис. 8;б). Натомість активація

окисованої поверхні спиртом покращувало ріст плівок (рис. 8;а).

Що дозволило нам припустити, що ріст плівок на гідротермально окислену (>500°C) підкладку починається внаслідок абсорбції іонів триазенової групи ( $-N^1=N^2-N^3 < \leftrightarrow -N=N=N^+ <$ ), які вступають у взаємодію з іонами  $SiO_2$ , утворюючи первинні центри осадження. Даний резонанс структур (Схема 1) був зафіксований в полярних апротонних розчинниках [13], який здійснюється завдяки перехідному стану sp гібризованого нітрогену і зменшенням порядку  $N^1=N^2$  зв'язку. Тому нами в якості розчинника для вирощування плівок був обраний ацетон.



**Схема 1.** Механізм інверсії.

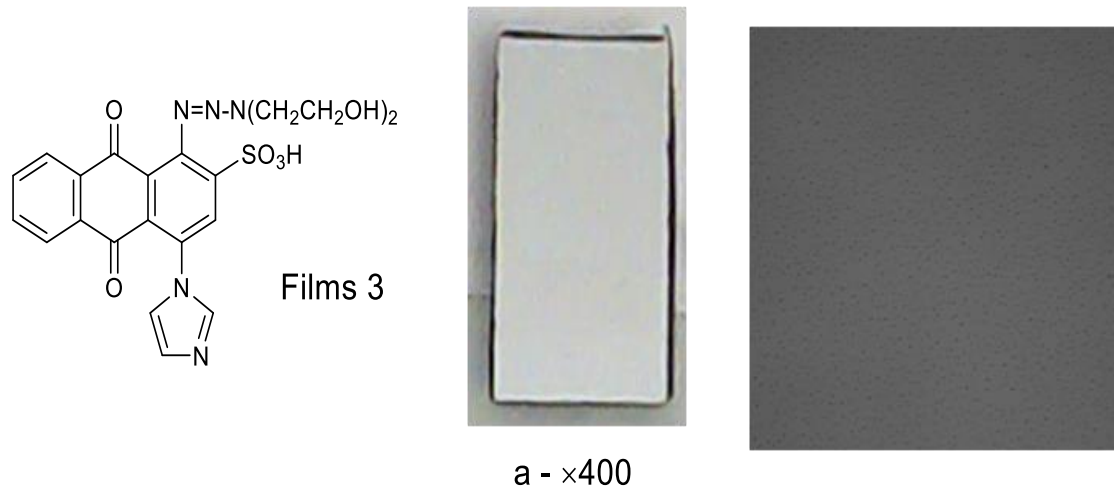


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні плівки 3: а – сферичні вкраплення триазена; б – коалесценція зародків.

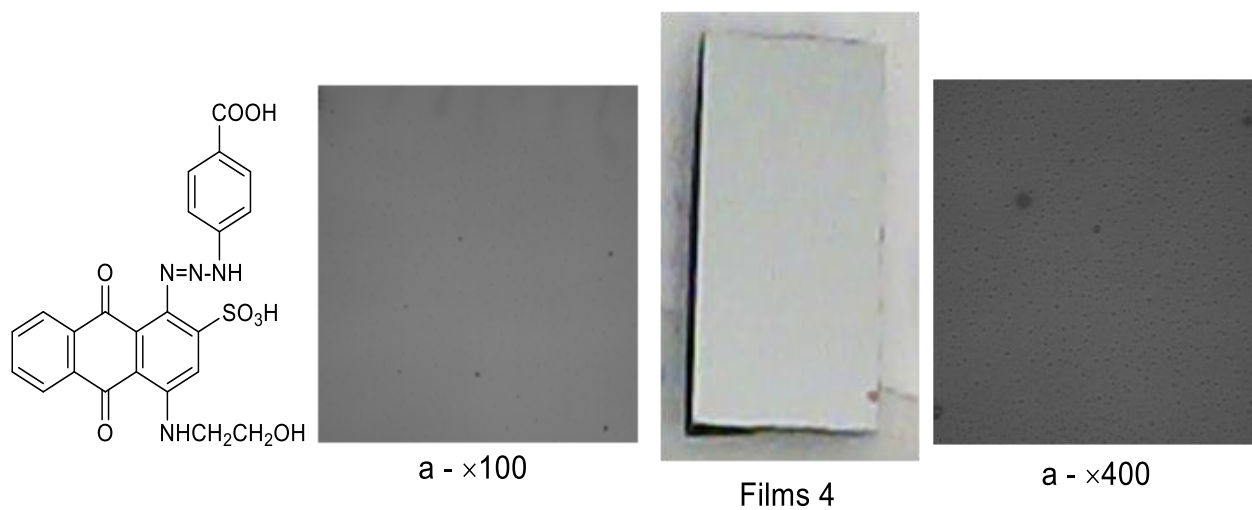


Рис. 4. Мікрофотографії поверхні плівки 4: а – сферичні вкраплення з поодинокими агломераціями.

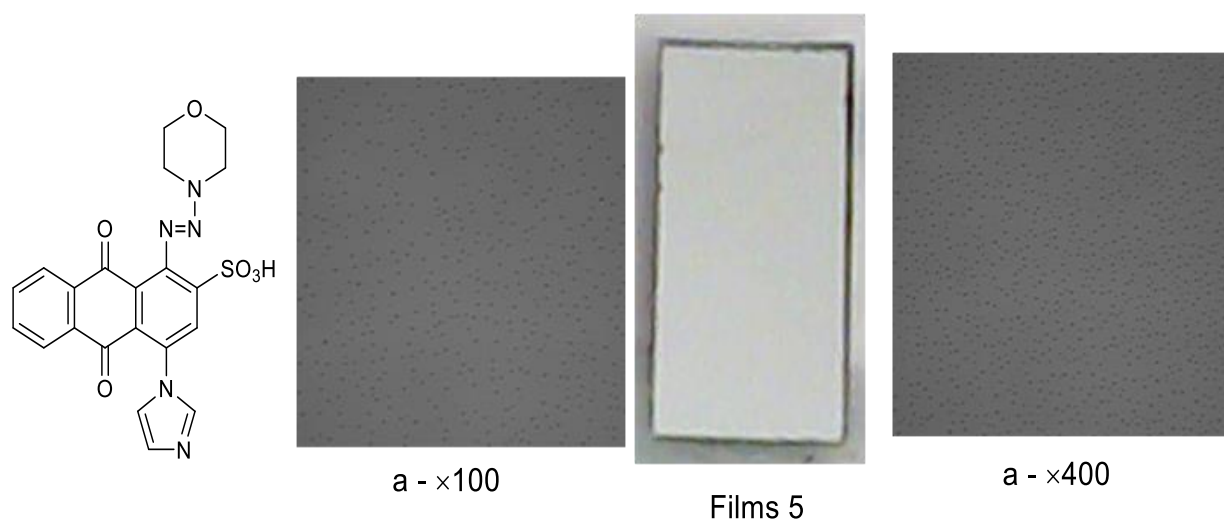
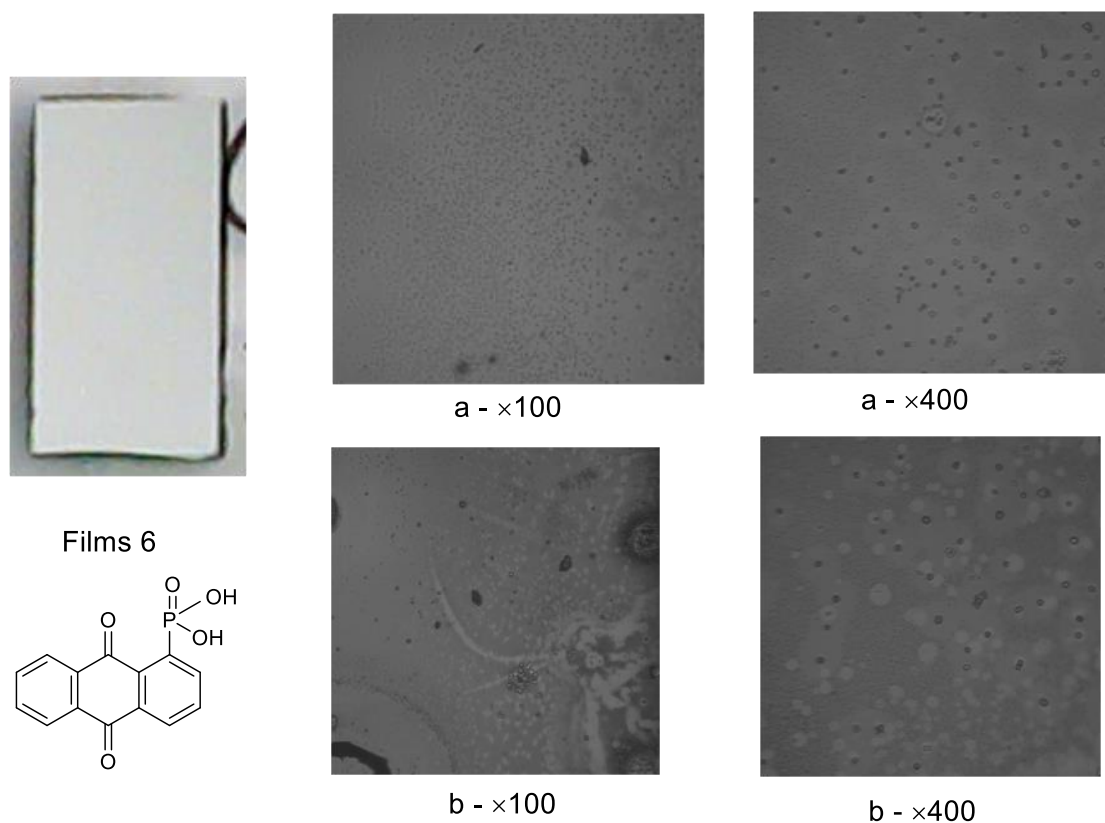
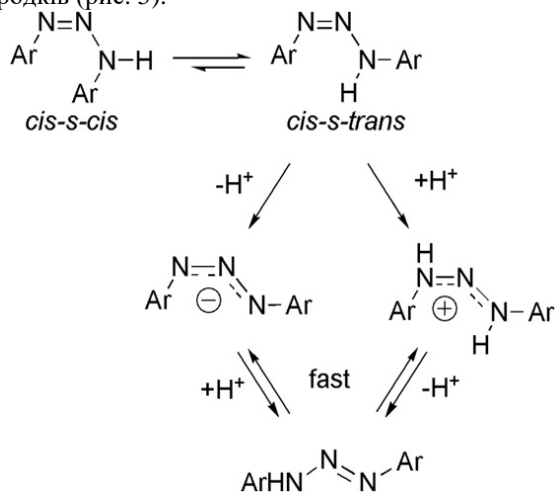


Рис. 5. Мікрофотографії поверхні плівки 5: а – сферичні вкраплення агломератів.



**Рис. 6.** Мікрофотографії поверхні плівки 6: а – сферичні вкраплення частинок в низу плівки; б – зародки з різною орієнтацією та порядком.

Наявність ароматичного замісника з воднем біля нітрогену ( $N^3$ ) зокрема триазена 4, може привести до утворення ізомерних форм які будуть перешкоджати інверсії заряду між атомами нітрогену (схема 2). Як наслідок відбуватиметься нерівномірне нанесення триазену на підкладку з виникненням коалесценції зародків (рис. 5).



**Схема 2.** Цис-транс ізомеризація 1,3-ароматичних триазенів в апротонних полярних розчинниках [14-15].

Наявність ароматичних гетероциклічних сполук, зокрема імідазолу в 4 положенні в зразках 3 і 5,

додатково зменшує товщину плівки (0.12-7.8 нм), наростання спостерігалось тільки в верхній точці плівки (рис. 4b), що на нашу думку пов'язано з різною орієнтацією молекулярних площин антрахінону і імідазольного залишку. Натомість 1-антрахінонфосфонова кислота (6) практично не створила плівки на поверхні підкладки через відсутність триазенової групи тільки на границі плівки спостерігалися зародки з розміром  $\sim 1$  нм.

## Висновки

Досліджено морфологію і особливості осадження плівок триазенів на окисненій кремнієвій підкладці за допомогою збільшення і фіксації зображення мікротвердоміром. Від типу триазена залежить товщина плівки, її однорідність та кількість агломератів. Значний вплив має підготовка поверхні, так збільшення гідрофільності (окислення кремнію) покращує умови осадження антрахінон триазенів.

## Подяка

Робота проводилася за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (Проект № 0119U103131).



**Шупенюк В.І.** – молодший науковий співробітник кафедри хімії середовища та хімічної освіти;  
**Мамикін С.В.** – к. ф.-м. н., завідувач відділу поляризованої оптики та електроніки;  
**Тарас Т.М.** – к. х. н., завідувач кафедри хімії середовища та хімічної освіти;

**Матківський М.П.** – к. т. н., доцент кафедри хімії середовища та хімічної освіти;  
**Сабдах О.П.** – к. х. н., науковий співробітник кафедри хімії середовища та хімічної освіти;  
**Матківський О.М.** – к. ф.-м. н., старший науковий співробітник кафедри фізики та хімії твердого тіла.

- [1] L. Rapp, A.K. Diallo, S. Nenon et al., Thin Solid Films 520, 3043 (2012) (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.159>).
- [2] S. Kumar, B. Lies, X. Zhang et al., Polymer International 68(8), 1391 (2019) (<https://doi.org/10.1002/pi.5834>).
- [3] K.G. Yager, C.J. Barrett, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5, 487 (2001).
- [4] T. Lippert, M. Hauer, C.R. Phipps, A. Wokaun, Appl. Phys. A 77, 259 (2003) (<https://doi.org/10.1007/s00339-003-2111-y>).
- [5] P. Zhao, Z. Zhang, P.J. Wang, D.S. Liu, Physica B 404, 3462 (2009) (<https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.05.036>).
- [6] G. Griffini, J. D. Douglas, C. Piliego et al., Adv. Mater 23, 1660 (2011) (<https://doi.org/10.1002/adma.201004743>).
- [7] L. Hai-Ying, L. Liang-Cai, Synthetic Comm. 31(1), 155 (2001) (<https://doi.org/10.1081/SCC-100000193>).
- [8] Y. Zhang, H. Zhuang, Y. Yang et al., J. Phys.Chem. C 116(43), 22832 (2012) (<https://dx.doi.org/10.1021/jp305556u>).
- [9] H. Li, N.J. Li, H.W. Gu et al., J. Phys. Chem. C 114, 6117 (2010) (<https://doi.org/10.1021/jp910772m>).
- [10] O.P. Sabadakh, T.N. Taras, E.R. Luchkevich, V.P. Novikov, Russ. J. Org. Chem. 51(2), 277 (2015) (<https://doi.org/10.1134/S1070428015020244>).
- [11] T.M. Taras, Y.I. Dejchakivsky, V.I. Shupeniuk et al., Chem., Technol. and Application of Substances 2(1), 92 (2019) (<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.092>).
- [12] V.I. Shupeniuk, T.M. Taras, O.P. Sabadakh et al., Chem., Technol. and Application of Substances 2(2), 135 (2019) (<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.135>).
- [13] R. Tabone, M. Barra, Dyes and Pigments 88, 180 (2011) (<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.06.006>).
- [14] M. Barra, N. Che, J Org. Chem. 65, 5739 (2000) (<https://doi.org/10.1021/jo000599i>).
- [15] H. Zhang, M. Barra, J. Phys. Org. Chem. 18, 498 (2005) (<https://doi.org/10.1002/poc.900>).

V.I. Shupeniuk<sup>1</sup>, S.V. Mamykin<sup>2</sup>, T.N. Taras<sup>1</sup>, M.P. Matkivskyi<sup>1</sup>,  
O.P. Sabadakh<sup>1</sup>, O.M. Matkivskyi<sup>1</sup>

## Structure and Morphology of Anthraquinone-Based Triazene Films on Silicon Lining

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, [vasyl.shupeniuk@pnu.edu.ua](mailto:vasyl.shupeniuk@pnu.edu.ua)

<sup>2</sup>V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [smamykin@gmail.com](mailto:smamykin@gmail.com)

An optimal deposition method of anthraquinone-based triazenes on silicon substrate was selected. This allowed to create a nanometer film that can be used as dielectric aromatic buffer layers. A morphological research of triazene films shows the existence of delocalized globular anthraquinone macromolecular microformation on the background of triazene uneven layers. The oxidized surface of silicon substrate provides better conditions for triazene films deposition than those without the oxide. This is caused by distribution of electron density in triazene which creates an additional Si/SiO<sub>2</sub> coupling system and by presence of voluminous aromatic substituents which impairs the uniformity of film deposition and reduces its thickness.

**Keywords:** triazene films, anthraquinone, electron density, anthraquinone-2-diazonium salt, silicon lining.