

А.К. Баев

Алексей Кузьмич Баев

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1,  
 Российская Федерация  
 E-mail: alexeibaev@mail.ru

### ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИМЕТИЛИНДИЯ

*Изучено термическое разложение триметилиндия, установлены кинетические параметры, состав газообразных продуктов, предложен механизм протекающих реакций и определена энергия активации.*

**Ключевые слова:** разложение, триметилиндий, кинетика, газообразные продукты, механизм реакций

А.К. Баев

Aleksey K. Baev

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 153045, Ivanovo,  
 Akademicheskaya Str., 1, Russia  
 E-mail: alexeibaev@mail.ru

### THERMAL DECOMPOSITION OF TRIMETHYLINDIUM

*The thermal decomposition of trimethylindium was studied. The kinetic parameters, composition of gaseous products and activation energy were established. The mechanism of proceeding reactions was proposed.*

**Key words:** decomposition, trimethylindium, kinetics, gaseous products, reactions mechanism

Основой технологии получения полупроводниковых материалов с высокими физико-химическими свойствами в низкотемпературной области является процесс разложения. Успешному проведению процесса способствуют летучесть, стабильность и кинетические свойства соединений. Наиболее удачным сочетанием этих свойств обладают метильные и этильные соединения [1-4].

Органическим соединениям индия свойственно неблагоприятное соотношение этих свойств, поэтому изучение термораспада триэтил-, триизопропил- и триизобутилиндия провели в жидкой фазе, и было обосновано протекание процесса по радикальному механизму [5]. Результатом изучения разложения триметил- и триэтилиндия в токе гелия явились установление температур начала процесса при 543 К и 550,5 К и в токе водорода при 550,5 и 503 К соответственно [6]. По данным работы [2] разложение триметилиндия сопровождается образованием индия на поверхности реакционной камеры. В токе водорода три-

метилиндий разлагается по гомогенному механизму с энергией активации 239,9 кДж/моль и в токе азота по гетерогенному механизму [4]. Константы скорости этого процесса в токе гелия, водорода и дейтерия [7] описываются уравнениями

$$\lg K=17,9-44200/RT \quad (\text{He}),$$

$$\lg K=15-348700/RT \quad (\text{H}_2),$$

$$\lg K=13,4-325800/RT \quad (\text{D}_2),$$

Константы скорости обрыва первого и второго метильного радикала в токе толуола в интервале 550-781 К [3] представлены уравнениями

$$\lg K=15,71-386400/2,3 RT$$

$$\lg K=10,91-316900/2,3 RT$$

соответственно. Показано, что в токе толуола при низких температурах образуются полимеры  $(\text{InCH}_3)_n$ , и при повышенных температурах выделяется металлический индий [3].

Существенным недостатком в системе установленных экспериментальных данных при выборе условий получения пленок металлического индия является отсутствие кинетических харак-

теристик процесса разложения  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  в вакууме. Поэтому целью настоящей работы является изучение кинетики разложения триметилиндия и механизма этого процесса. Данное сообщение продолжает начатые ранее исследования триметил- [8] и триэтилгаллия [9].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение термораспада триметилиндия проводили статическим методом с мембранным нуль-манометром [8-10]. Триметилиндий, предварительно дегазированный вымораживанием в вакууме, разгоняли в ампулы переконденсацией жидким азотом на специальной стеклянной гребенке со шлифами. Концентрацию триметилиндия в мембранной камере поддерживали путем подбора навесок к объемам мембранных камер. Заполнение нуль-манометров проводили в цельнопаянной системе в вакууме переконденсацией жидким азотом. Давление пара в мембранной камере измеряли манометром марки МЧР-3 с ценой деления 0,1 мм рт. ст. Анализ газообразных продуктов разложения выполнили на хроматографе ЛХМ-72, колонки длиной 5 м с 18% динонилфталата, нанесенного на Stomatop-N, и 2 м с 20 % раствора  $\text{AgNO}_3$  в этиленгликоле, нанесенного на Stomatop-N-AB. Процедура выполненного эксперимента изложена в [8]. Исходное вещество содержало 99,8 мол % основного соединения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам предварительных исследований установлен температурный интервал изучения 531-583 К и выбрана концентрации  $4,7 \cdot 10^{-4}$  мол·л<sup>-1</sup>, обеспечивающая давление ( $P_0$ ) в пределах 500 мм рт. ст. и отсутствие влияния газообразных продуктов разложения на этот процесс. В соответствии с условием эксперимента с использованием статического метода часть вещества успевает разложиться при достижении заданной температуры. В связи с этим при обработке исходных кинетических данных отсчет времени начинается с момента установления  $T = \text{const}$ , поэтому кинетические кривые (рис. 1) и полулогарифмические анаморфозы  $\ln(1-\alpha) = f(\tau)$  (рис. 2) не проходят через начало координат. Корреляция разложившегося триметилиндия с продуктами позволяет определять его парциальные давления до и после установления постоянства температуры. Параметр ( $\alpha$ ) может быть вычислен как отношение общего прироста давления к начальному давлению. Кинетические зависимости в виде прироста давления в системе за счет продуктов разложения, находящегося в корреляции с давлением разложившегося триметилиндия, от температуры (рис. 1) до степе-

ней разложения 70-80% описываются уравнением первого порядка

$$\Delta P_x = (P_k - P_0) = \alpha p_0(1 - e^{-k\tau}),$$

где  $P_k$  – давление после полного разложения соединения.

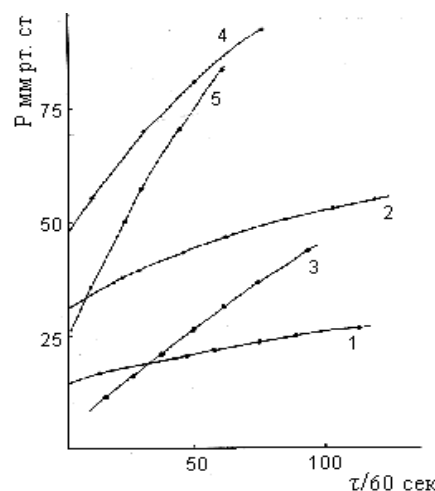


Рис. 1. Кинетические кривые термораспада триметилиндия. Температура, К: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583  
Fig. 1. Kinetic curves of thermal destruction of trimethylindium. Temperature, K: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583

Применение уравнений более высоких порядков при обработке кинетических кривых не привело к улучшению точности их описания.

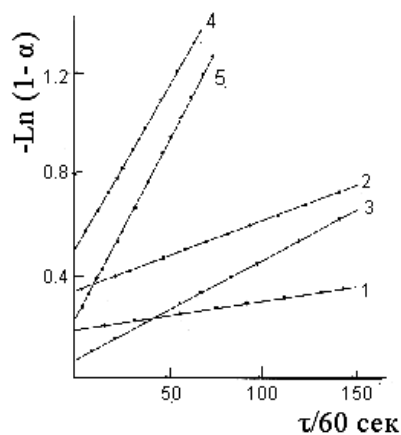


Рис. 2. Зависимость  $\ln(1-\alpha)=f(\tau)$  термораспада триметилиндия. Температура, К: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583  
Fig. 2. The dependence  $\ln(1-\alpha)=f(\tau)$  of trimethylindium thermal destruction. Temperature, K: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583

Обработка полученных результатов (рис. 1) методом наименьших квадратов дала следующие значения констант скорости (табл. 1).

Таблица 1

Константы скорости разложения триметилиндия  
Table. Rate constants of indium trimethyl

T, K	531	551	558	583
$K \cdot 10^{-5}, C^{-1}$	$2,17 \pm 0,08$	$5,07 \pm 0,03$	$7,62 \pm 0,08$	$22,5 \pm 0,1$

Зависимость полученных величин констант скоростей от температуры описывается уравнением  $\lg K = (7,21 \pm 0,4) - (121000 \pm 5000)/2,3 RT$ .

Кинетические параметры термического разложения триметилиндия существенно ниже, чем триэтилгаллия ( $E = 132 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [7] и триметилгаллия ( $E = 191 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [8]. Энергии активации разложения рассматриваемых соединений коррелируют с энергиями диссоциации связей M-R ( $D_{\text{In-CH}_3} = 169,4$ ,  $D_{\text{Ga-CH}_3} = 256,4$ ,  $D_{\text{Ga-C}_2\text{H}_5} = 224,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [11]. Аналогичная корреляция была впервые установлена и обоснована автором для карбонильных комплексов [12].

Разложение триметилиндия сопровождается образованием серого осадка на стенках мембранной камеры. Образование аналогичного осадка наблюдалось при термическом разложении триметил- [9] и триэтилгаллия [8]. Охлаждение мембранного нуль-манометра после эксперимента до температуры жидкого азота указало на отсутствие водорода в продуктах разложения. Изучение состава газообразных продуктов разложения триметилиндия (табл. 2) показало, что основными продуктами при всех изученных температурах являются метан (83-77 мол.%) и этан (10-15,9 мол.%). Содержание первого с повышением температуры уменьшается на 6-8% и второго увеличивается на 6%. Отношение содержания этана к метану возрастает с повышением температуры. Содержание пропана (1,8%), бутана (1,1%), изопентана (1,1%) и пентана (1,2-1,0%) остается практически неизменным, пропилена (0,7-1,1%) несколько увеличивается. Содержание изобутана, пентана и непредельных производных бутана не превышает 0,3% и 1-бутен-1 составляет 0,3-0,7 моль % в интервале температур 531-583 К.

Таблица 1

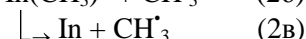
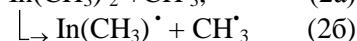
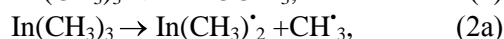
Состав продуктов термораспада триметилиндия (мол %)

Table 1. The composition of products of trimethylindium thermo destruction (mol%)

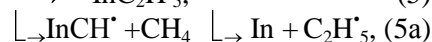
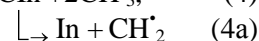
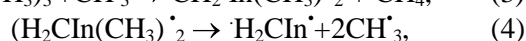
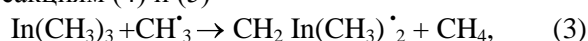
Компонент	Температура, К				
	531	551	558	579	583
CH <sub>4</sub>	83,2	84,6	85,4	77,0	77,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,0	9,2	8,6	15,9	14,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,8	1,4	1,2	1,9	1,8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,7	0,8	1,0	0,9	1,1
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1
1-бутен-1	0,3	0,4	0,5	0,5	0,7
н-1-бутен	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
н-2-бутен-2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,1	0,9	0,8	1,0	1,1
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1,2	1,0	0,7	0,9	1,0

На основании материального баланса твердого продукта, составленного по аналогии с описанным в [10] для диметилкадмия, установлено, что разложение триметилиндия сопровождается переходом 22% атомов углерода и 9% атомов водорода в состав конденсированной фазы. Отношение Н:С в составе продукта конденсации составляет 1,22.

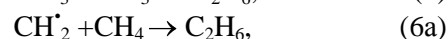
Высокий выход метана позволяет предположить протекание процесса разложения триметилиндия по радикальному механизму, включающему стадии (1) и (2а), (2б) и (2в)



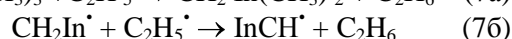
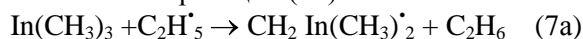
Высокий выход метана дает основание считать, что часть метана образуется по реакции Н-перехода (3) с последующим распадом радикала по реакциям (4) и (5)



Неспособность метильного радикала участвовать в реакции диспропорционирования указывает на формирование этана по реакциям (6) и (6а)

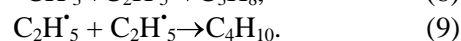
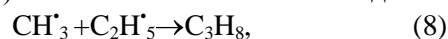


Отсутствие этилена в продуктах термораспада триметилиндия указывает на то, что процесс диспропорционирования радикалов C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>·</sup> не реализуется. В связи с этим основное содержание этана образуется по реакции Н-перехода (7а) и дополнительно по реакции (7б)



Значения констант скорости суммарного процесса термораспада примерно на 1-3 порядка выше значений констант скорости зарождения радикала CH<sub>3</sub><sup>·</sup> [10], поэтому очевидно, что вклад реакций (7а) и (7б) растет с повышением температуры, что способствует повышению содержания этана и снижению содержания метана.

Низкие значения  $\Delta = K_{\text{д}}/K_{\text{рек}}$  реакций диспропорционирования и рекомбинации [13, 14] обеспечивают незначительные содержания пропана и бутана, а также C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub> углеводородов и, следовательно, реакции (8) и (9) вносят незначительный вклад



При термораспаде триметилиндия образуется индий, содержащий продукты конденсации, которые в соответствии с данными работы [3] легко переходят в металлический индий в области 700 К.

Таким образом, процесс термораспада триметилиндия включает стадии зарождения и обрыва цепей и представляет собой простую последовательность свободно-радикальных реакций. Поскольку зарождение цепи является элементарным процессом, то разложение триметилиндия описывается кинетическим законом первого порядка.

Аналогичным механизмом описывается разложение триметилгаллия [8].

#### ВЫВОДЫ

Полученные экспериментальные данные по кинетическим параметрам, механизму и конечным твердым продуктам термического разложения триметилгаллия обеспечивают выбор условий получения полупроводниковых материалов индия разложением метильного соединения в низкотемпературной области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Юденич С.А., Дружков О.Н., Марьин В.П., Додонов В.А.** // Тезисы докл. IV Всесоюз. совещания "Применение металлорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов". Горький. 1983. С. 42;  
**Yudenich S.A., Druzhkov O.N., Maryin V.P., Dodonov V.A.** // Book of Abstract. IV All-Russian symposium "Application metal organic compounds for preparation of inorganically covering and materials" Gorky. 1983. P. 42 (in Russian).
2. **Stringfellow G.B.** // Prog. Cryst. Charact. 1989. V. 19. P. 115.
3. **Larsen C.A., Buchan N.I., Stringfellow G.B.** // J. Cryst. Growth. 1990. V. 102. N 1/2. P. 103.
4. **Squire D.W., Ducleg C.S., Lin M.C.** // J. Vac. Sci. Tech. B. 1985. V. 3. N 5-6. P. 1513.
5. **Петухов Г.Г., Шавбанова Н.Н., Щербаков В.И., Фалинская А.А.** // Труды по химии и хим. технологии. Межвузовский сб. Изд-во. Горьк. ун-та. 1973. № 2 (33) С. 115;  
**Petukhov G.G., Shavbanova N.N., Shcherbakov V.I., Falinskaya A.A.** // Works on Chemistry and chemic technology. Interuniversity collection. University of Gorky. 1973. N 2 (33) P. 115 (in Russian).
6. **Фаерман В.И., Александров Ю.А., Шаронова Е.Г.** // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 1. С. 133;  
**Faerman V.I., Alexandrov Yu. A., Sharonova E.G.** // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1987. V. 57. N 1. P. 133 (in Russian).
7. **Squire D.W., Ducleg C.S., Lin M.C.** // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 131. N 1-2. P.1127.
8. **Соколовский А.Е., Баев А.К.** // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. Вып. 6. С. 1210;  
**Sokolovskiy A. E., Baev A.K.** // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1993. V. 63. N 6. P. 1210 (in Russian).
9. **Соколовский А.Е., Баев А.К.** // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. Вып. 7. С. 1270;  
**Sokolovskiy A.E., Baev A.K.** // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1995. V. 65. N 7. P. 1270 (in Russian).
10. **Соколовский А.Е., Баев А.К.** // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 11. С. 2559;  
**Sokolovskiy A. E., Baev A.K.** // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1984. V. 54. N 11. P. 2559 (in Russian).
11. **Pielcher G.** Thermochemistry and Application to chemical and biochemical systems. NATO ASI. Series Dordicht. Lancaster.
12. **Баев А.К.** // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. Вып. 6. С. 1361;  
**Baev A.K.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 1980. V. 54. N 6. P. 1361 (in Russian).
13. **Стухович А.Д., Улицкий В.А.** Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М.: Химия. 1975. С. 77;  
**Stukhovich A.D., Ulitskiy V.A.** Kinetics and thermodynamics of radical reaction of cracking. M.: Khimiya. 1975. P. 77 (in Russian).
14. **Магарилл Р.З.** Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия. 1970. 224 с.;  
**Magarill P.S.** Mechanism and kinetic of homogeneous thermal transformation of hydrocarbons. M.: Khimiya. 1970. 224 p. (in Russian).