

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

Aleksiej 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 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⁻¹, 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 (α) 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.

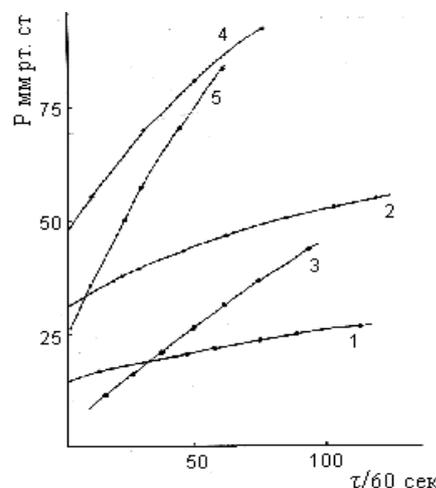


Рис. 1. Кинетические кривые термораспада триметилиндия. Температура, К: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583
Fig. 1. Kinetic curves of thermal destruction of trimethylindium. Temperature, K: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583

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

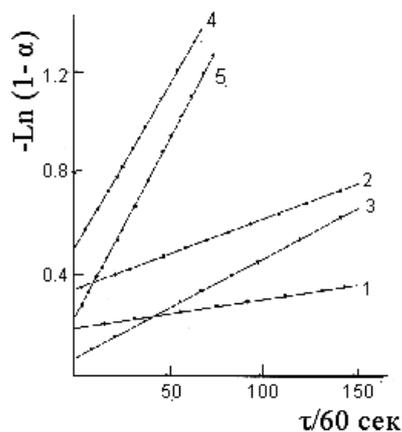


Рис. 2. Зависимость $\ln(1-\alpha)=f(\tau)$ термораспада триметилиндия. Температура, К: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583
Fig. 2. The dependence $\ln(1-\alpha)=f(\tau)$ of trimethylindium thermal destruction. Temperature, K: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583

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 |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| $K \cdot 10^{-5}, \text{C}^{-1}$ | $2,17 \pm 0,08$ | $5,07 \pm 0,03$ | $7,62 \pm 0,08$ | $22,5 \pm 0,1$ |

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

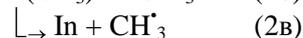
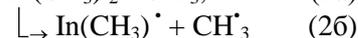
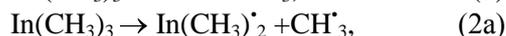
Состав продуктов термораспада триметилиндия (мол %)

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

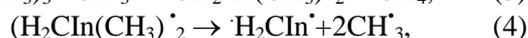
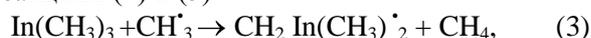
| Компонент | Температура, К | | | | |
|----------------------------------|----------------|------|------|------|------|
| | 531 | 551 | 558 | 579 | 583 |
| CH ₄ | 83,2 | 84,6 | 85,4 | 77,0 | 77,4 |
| C ₂ H ₆ | 10,0 | 9,2 | 8,6 | 15,9 | 14,9 |
| C ₃ H ₈ | 1,8 | 1,4 | 1,2 | 1,9 | 1,8 |
| C ₃ H ₆ | 0,7 | 0,8 | 1,0 | 0,9 | 1,1 |
| i-C ₄ H ₁₀ | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| C ₄ H ₁₀ | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,2 | 1,1 |
| 1-бутен-1 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,7 |
| n-1-бутен | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 |
| n-2-бутен-2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 |
| i-C ₅ H ₁₂ | 1,1 | 0,9 | 0,8 | 1,0 | 1,1 |
| C ₅ H ₁₂ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| C ₅ H ₁₀ | 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 H:C в составе продукта конденсации составляет 1,22.

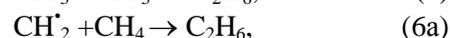
Высокий выход метана позволяет предположить протекание процесса разложения триметилиндия по радикальному механизму, включающему стадии (1) и (2а), (2б) и (2в)



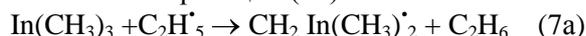
Высокий выход метана дает основание считать, что часть метана образуется по реакции H-перехода (3) с последующим распадом радикала по реакциям (4) и (5)



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 C₂H₅[·] не реализуется. В связи с этим основное содержание этана образуется по реакции H-перехода (7а) и дополнительно по реакции (7б)



Значения констант скорости суммарного процесса термораспада примерно на 1-3 порядка выше значений констант скорости зарождения радикала CH₃[·] [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 C₄ и C₅ 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).