

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ  
ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

на правах рукопису

УДК 546.682:541.183.5:543.51



ГРАФОВА Ірина Олексіївна

**СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ЛЕТКИХ КОМПЛЕКСІВ АЛКІЛІВ ІНДІЮ  
З ЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ**

Спеціальність: 02.00.01 - неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1997



Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського Національної Академії наук України, Інституті сорбції та проблем ендоекології Національної Академії наук України та в Інституті хімії, неорганічних технологій та новітніх матеріалів Національної Ради Італії з наукових досліджень

Науковий керівник

доктор хімічних наук, професор  
Є.А.Мазуренко

Офіційні опоненти

доктор хімічних наук  
Р.Д.Лампека  
доктор хімічних наук  
З.А.Фокіна

Провідна організація - Донецький державний технічний університет

Захист відбудеться "17" квітня 1997 р. о 10<sup>00</sup> год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.87.01 при Інституті загальної та неорганічної хімії В.І.Вернадського НАН України за адресою: 252680, Київ - 142, проспект академіка Паладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії В.І.Вернадського НАН України

Автореферат розіслано "14" березня 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
кандидат хімічних наук

Т.С.Глушак

АВ 37.193

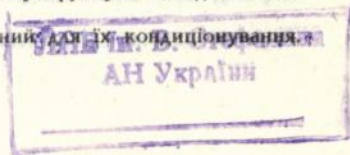
## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність та ступінь дослідженості тематики. Сучасний прогрес науки і техніки пов'язаний із створенням новітніх матеріалів, що у свою чергу викликає необхідність розробки відповідної бази вихідних речовин. При цьому задачею хіміка-дослідника є прогнозований, цілеспрямований синтез таких хімічних речовин, які можуть бути вихідними під час створення матеріалів із заданими властивостями.

Так, у галузі одержання III-V напівпровідникових матеріалів методами хімічного осадження з газової фази металоорганічних сполук (MOCVD) критичним моментом є проблема створення летких прекурсорів індію, оскільки традиційно застосовувані у цій якості його алкіли є надзвичайно чутливими до кисню і вологи повітря. Крім того, у зв'язку з високими вимогами сучасних установок для одержання напівпровідникових матеріалів, неабиякої важливості набуває питання створення прекурсорів дуже високого ступеню чистоти.

Сучасна координаційна хімія надає широкі можливості для вирішення цієї задачі методом направленої синтезу комплексних сполук із заданими властивостями. Високу леткість у поєднанні з бажаними якостями мають такі прекурсорні як циклічні аміди діалкіліндію, котрі є маловивченими.

Наявні дані про властивості сполук такого типу дають їм лише поверхневу оцінку. Особливо це стосується вивчення таких фундаментальних характеристик прекурсорів для хімічного осадження з газової фази, як дослідження їх леткості, стабільності та розкладу у паровій фазі. Незважаючи на недосконалість та енергомісткість традиційних методів отримання високочистих прекурсорів, метод глибокої сорбційної очистки ніколи не був застосований для їх кондиціонування.



Обмеження сфер використання неорганічних іонітів лише водними, водо-органічними та полярними органічними середовищами та відсутність досліджень їх властивостей у неполярних абсолютних органічних та металоорганічних середовищах не дозволяло успішно використовувати такі сорбенти для обробки летких прекурсорів. З усіх вищезгаданих причин жоден з циклічних амідів диялкілїдію не був застосований у процесах газозафазного отримання III-V напівпровідників.

Отже, розробка методів синтезу та глибокої очистки, дослідження фізико-хімічних властивостей і будови координаційних сполук диялкілїдію з циклічними амінами, а також встановлення закономірностей їх фрагментації у газовій фазі є проблемою теоретичного та практичного значення.

**Мета роботи** - полягала у розробці методів синтезу, глибокої сорбційної очистки та вивченні фізико-хімічних властивостей і будови координаційних сполук диялкілїдію з аліциклічними амінами, що мають розмір циклу від трьох до шести. Особливу увагу приділено дослідженню леткості цих сполук та закономірностей їх фрагментації у газовій фазі для оцінки можливостей їх використання як прекурсорів для одержання напівпровідникових матеріалів методом хімічного осадження з газової фази.

Робота виконувалася у рамках тем: 194 Е (1993 - 1995) "Теоретичні основи леткості координаційних сполук металів. Направлений синтез оксидів, нітридів, боридів III-V груп елементів" № 0296U001499, 069-92 (1992 - 1996) "Вивчення наукових основ вибіркової сорбції, розробка та впровадження нових лікарських форм сорбентів", а також Договору про науково-технічне співробітництво між Інститутом загальної та неорганічної

хімії НАН України (м. Київ, Україна) та Інститутом хімії, неорганічних технологій та новітніх матеріалів Національної Ради Італії з наукових досліджень (м. Падуа, Італія) від 28.05.1993.

#### Основні завдання наукового дослідження:

- синтез, дослідження складу та будови нових алкіламідів індію - сполук, що є більш стійкими та леткими відносно алкілів індію, що нині використовуються як прекурсори у процесах MOCVD;
- розробка та застосування сорбційних методів для глибокої очистки нових індіорганічних сполук у абсолютних неполярних середовищах;
- вивчення тиску пари синтезованих алкіламідів індію та шляхів їх розкладу у газовій фазі з метою обґрунтування можливості їх використання у процесах металоорганічної парофазної епітаксії (MOVPE).

#### Теоретична цінність дослідження та його наукова новизна.

Вперше синтезовані координаційні сполуки диетил- та диметиліндію з насиченими циклічними амідними лігандами за вдосконаленим нами методом.

Вперше продемонстрована можливість використання неорганічних сорбентів на основі фосфатів титану та цирконію в абсолютних неполярних органічних та металоорганічних середовищах для глибокої очистки координаційних сполук металів від більш полярних домішок вихідних реагентів та побічних продуктів. Розроблений високоефективний сорбційний метод очистки синтезованих диалкіламідів індію.

Сучасним набором спектроскопічних та дифракційних методів встановлено будову циклічних амідів диетил- та диметиліндію. Показано, що їх молекули існують переважно у вигляді димерів, причому ввзаємодії

між сусідніми димерами відсутні - це створює сприятливі передумови для високої леткості цих сполук.

Вперше в Україні застосовано комбінацію мас-спектрометрії з спектроскопією кінетичної енергії іонів, проаналізованих по масі, за допомогою якої встановлені закономірності фрагментації у газовій фазі нових координаційних сполук, які були охарактеризовані як перспективні прекурсори для хімічного осадження з газової фази.

#### **Практична цінність роботи.**

1. Одержано ряд нових летких сполук індію, що повністю відповідають вимогам до парофазного осадження III-V напівпровідників на сучасних автоматизованих установках.
2. Розроблено метод глибокої очистки індіорганічних сполук із застосуванням неорганічних сорбентів на основі фосфатів титану та цирконію.
3. Отримані табличні дані термодинамічних характеристик нових летких диетиламідів Індію.

**Рівень реалізації наукових розробок.** Отримані дослідні зразки плівок фосфіду індію n-типу в полуавтоматичному реакторі для металоорганічної парофазної епітаксії. Визначені оптимальні режими одержання цих плівок.

**Апробація роботи.** Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на конференції "Синтез та спеціальні методології у неорганічній хімії" (Бресаноне, Італія, 1993), у рамках літньої школи "Хімія та фізика поверхні" (Київ, 1994), на 3 Міжнародному симпозиумі із структурних та функціональних градієнтних матеріалів (Лозана, Швейцарія, 1994), 10 Європейській конференції з хімічного осадження з

газофазі фази (Венеція, Італія, 1995), 3 Бразильському конгресі з полімерів (Ріо де Жанейро, Бразилія, 1995), Міжнародній конференції з іонного обміну (Такамацу, Японія, 1995), XIV Українській конференції з неорганічної хімії (Київ, 1996).

**Публікації.** По матеріалах дисертації опубліковано 9 друкованих праць, у тому числі 4 статті.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, аналітичного огляду літератури, експериментально-методичної частини, викладення та обговорення результатів, висновків та переліку цитованої літератури, що включає 93 найменування. Текст дисертації викладено на 110 сторінках та містить 30 малюнків та 8 таблиць.

**Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що вносяться на захист.** Усі експериментальні дані, що використані у дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Рентгеноструктурні дослідження виконані у співробітництві з д-ром Ф.Бенетолло, а експерименти по газозфазній епітаксії - у співробітництві з д-ром Дж.Россетто (обидва ІХНТНМ, м.Падуя, Італія). Інтерпретація результатів досліджень та їх узагальнення здійснені дисертантом спільно з доктором хім. наук професором Мазуренком Є.А.

**Методологія, методи дослідження.** Дисертаційна робота виконана із застосуванням специфічних синтетичних методів, пристосованих до умов сухого боксу з інертною атмосферою, а також комплексу експериментальних методів досліджень: спектроскопія ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^1\text{H}$  COSY), рентгеноструктурний аналіз, манометричний метод визначення тиску насиченої пари, мас-спектрометрія, спектроскопія

кінетичної енергії іонів, проаналізованих по масі, скануюча електронна мікроскопія, виміри ефекту Хола, атомно-абсорбційний аналіз.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі представлено критичний огляд літератури з загальної характеристики методів одержання напівпровідників на основі індію, зокрема хімічного осадження з газової фази. Розглянуті різні класи сполук індію, потенційно цікаві для MOCVD. Ідеальний прекурсор для цих процесів повинен відповідати критеріям леткості та термостабільності; бажано, щоб він був нетоксичною та якомога стійкішою до дії кисню та вологи рідиною. Прекурсор не повинен містити більше ніж 10 мг/кг домішок, а у деяких випадках вимагається ще вищий рівень чистоти. Узагальнені та викладені дані по синтезу та фізико-хімічним властивостям відомих вихідних сполук індію для одержання напівпровідникових матеріалів методом MOCVD, проаналізовані методи очищення вказаних вихідних сполук.

У другому розділі наведені застосовані автором методи синтезу та кондиціонування похідних диметил- та диетиліндію з циклічними амінами. Вказані експерименти виконувалися у заповненому азотом сухому боксі.

Синтези всіх координаційних сполук здійснювали згідно з наведеною нижче загальною процедурою. Трихлорид індію суспендували у абсолютного ефірі. До суспензії повільно при перемішуванні додавали розчин метиллітію або етилмагнійхлориду у ефірі. Після завершення реакції осад солей відфільтровували. До отриманого розчину триалкіліндію приливали необхідну кількість відповідного аміну. Після закінчення реакції та видалення розчинника, залишалися білі кристали похідних

диметиліндію, безбарвне або жовтувате масло комплексів диетиліндію. Отримані нові координаційні сполуки диалкіліндію з піперідіно-, піролідіно-, азетідіно-, метилазирідіно- та дициклопропіламіно- лігандами. Виходи реакцій з участю дициклопропіламіну становлять 61,4 - 65,9 %, для інших циклічних амінів - 71,1 - 84,7 %. Для кожної з синтезованих координаційних сполук у дисертації наведені аналітичні дані та дана загальна характеристика.

Окремим підрозділом описаний розроблений нами оригінальний метод глибокої очистки індійорганічних прекурсорів, включаючи підготовку та характеристику сорбентів, умови кондиціонування та порівняння запропонованих методів з такими, що традиційно застосовуються.

Вперше було показано, що неорганічні сорбенти на основі фосфатів титану та цирконію після ретельного висушування їх поверхні, можуть функціонувати у абсолютних неполярних органічних та металоорганічних середовищах. Суха поверхня гранул сорбенту не викликає деструкцію надзвичайно чутливих до вологи індійорганічних сполук, водночас здатність до селективної сорбції більш полярних домішок сполук літію та магнію у присутності надлишку менш полярних комплексів індію зберігається. Будову вологих та висушених гранул досліджували електронно-мікроскопічним методом із застосуванням скануючого електронного мікроскопу PHILIPS XL 40. Показано, що висушені гранули мають градієнтну структуру, пов'язану із різною концентрацією води; зовні сухі, вону зберігають гелеву структуру всередині. Крім того, спостерігається також позитивний градієнт вмісту цирконію або титану та, відповідно, негативний - фосфору від поверхні до середини гранул. Для

зразків сухого фосфату титану вдалося виміряти середній розмір поверхневих пор, що становить 120 -150 нм.

Розроблений нами метод глибокої очистки одержаних комплексів індію полягає в їх обробці у гексановому розчині комбінацією висушених сорбентів та активованого вугілля. Очищені таким чином прекурсори містять менше  $1\text{-}2\cdot 10^{-4}$  % домішок (Li, Mg, Ti, Zr та сума органічних сполук), тобто є придатними для використання у сучасних установках MOVPE. Необхідно відзначити, що традиційними методами очистки летких прекурсорів є перегонка та сублимація, реалізація яких потребує великих енергетичних затрат та пов'язана з великими втратами кінцевого продукту. Крім того, ці методи мають набагато меншу ефективність, ніж розроблений нами (табл. 1).

Таблиця 1.

Порівняльні дані результатів очистки  $\text{Et}_2\text{InNMe}_2$  від Li та Mg

Метод очистки	Вміст Li, мг/кг	Вміст Mg, мг/кг
Дворазова перегонка	73	73
	11,2	54
Сорбція	<0,079	<0,062

У третьому розділі наведені результати дослідження будови нових синтезованих координаційних сполук індію за допомогою методів полядерної спектроскопії ЯМР високого розділення (на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ) та рентгеноструктурного аналізу, проведена кореляція між структурними та спектральними даними.

ЯМР спектроскопія. Спектри ядерного магнітного резонансу були отримані на ЯМР-спектрометрі BRUKER AC-200 при температурі зразків 293 К у 5 мм ампулах у гексадейтеробензолі. Віднесення резонансних частот протонів проводили на основі значень відносного хімічного зсуву та

спін-спінових взаємодій (CCB), а також двовірних діаграм гомоядерної кореляції хімічного зсуву COSY. Віднесення резонансних частот  $^{13}\text{C}$  проводили на базі значень відносного хімічного зсуву у спектрах із заглушенням CCB з  $^1\text{H}$ , та спін-спінових взаємодій, що спостерігалися у спектрах  $^{13}\text{C}$  без заглушення CCB з протонами. Сигнал ЯМР  $^{14}\text{N}$ , який фіксувався у комплексних сполуках, зміщувався відносно відповідного сигналу у ліганді.

Наявність безпосередньої координації In-N однозначно підтверджується наступними спектральними даними:

- зникненням у ПМР спектрі комплексів резонансного сигналу N-H, що присутній у ПМР спектрі вільного аміну;
- значним зсувом у сильне поле (-на 200 м.ч.) резонансного сигналу  $^{14}\text{N}$  у порівнянні з вільним лігандом;
- зсувом у слабе поле сигналу  $^{13}\text{C}$ , що безпосередньо зв'язаний з атомом азоту: добре помітним для похідних диметиліндію та незначним для диетиліндію, очевидно, внаслідок індуктивного ефекту етильних груп.

(табл. 2)

Всі експериментальні дані свідчать про те, що утворення аддуктів не відбувається, а до складу координаційної сполуки входить депротонований іміно-ліганд.

Характер ЯМР-спектрів комплексів, також засвідчує як відсутність будь-яких взаємодій між різними лігандами, так і відсутність у розчині більш складних асоціатів. Це є доброю передумовою достатньої легкості синтезованих сполук.

3

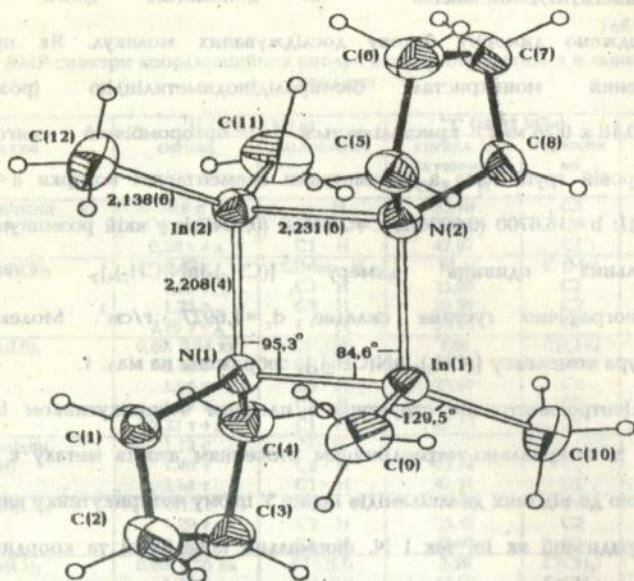
Таблиця 2.

ЯМР-спектри координаційних сполук індію у порівнянні з вільними лігандами

Сполука	$^1\text{H}$ (200,13 МГц)		$^{13}\text{C}$ (50,33 МГц)		$^{15}\text{N}$ сигнал (14,462 МГц)
	сигнал	віднесення	сигнал із заглушенням ССВ з $^1\text{H}$	віднесення	
Піперидин (L6-H)	0,8 с 1,38 м 2,59 т + А	N - H C3; C2 - H C1 - H	25,76 27,62 47,87	C3 C2 C1	344,33
$\text{Me}_2\text{In}(\text{L6})_2$	-0,07 с 1,21 т 1,25 т 2,76 т + А	C(Me) - H C3 - H C2 - H C1 - H	-10,44 25,09 28,99 53,95	C (Me) C3 C2 C1	-547,03
$\text{Et}_2\text{In}(\text{L6})_2$	0,68; 0,64 кв 1,60 т 1,04 т 1,09 т 2,33 т + А	$\text{CH}_2(\text{Et})$ $\text{CH}_3(\text{Et})$ C3 - H C2 - H C1 - H	3,88 13,71 23,87 26,49 47,13	C( $\text{CH}_2$ ) C( $\text{CH}_3$ ) C3 C2 C1	
Піролідин (L5-H)	1,13 с 1,40 т 2,64 т	N - H C2 - H C1 - H			344,10
$\text{Me}_2\text{In}(\text{L5})_2$	-0,15 с 1,29 т 2,74 т	C(Me) - H C2 - H C1 - H	-11,25 25,42 52,90	C (Me) C2 C1	-546,95
$\text{Et}_2\text{In}(\text{L5})_2$	0,60; 0,56 кв 1,45 т 1,07 т 2,42; 2,45 кв	$\text{CH}_2(\text{Et})$ $\text{CH}_3(\text{Et})$ C2 - H C1 - H	3,59 13,52 25,29 47,76	C( $\text{CH}_2$ ) C( $\text{CH}_3$ ) C2 C1	-548,94
Азетидин (L4-H)	1,36 с 2,05 т 3,33 т	N - H C2 - H C1 - H			354,98
$\text{Me}_2\text{In}(\text{L4})_2$	-0,11 с 1,95 т 3,51 т	C(Me) - H C2 - H C1 - H	-12,31 24,98 53,31	C (Me) C2 C1	-548,93
$\text{Et}_2\text{In}(\text{L4})_2$	0,66; 0,62 кв 1,54 т 1,82 т 3,12 т	$\text{CH}_2(\text{Et})$ $\text{CH}_3(\text{Et})$ C2 - H C1 - H	3,46 13,70 21,55 48,25	C( $\text{CH}_2$ ) C( $\text{CH}_3$ ) C2 C1	
М/азиридин (L3-H)	-0,81 т + А 1,17; 1,14 А 1,38 м 2,72; 2,78 АА	N - H C(Me) - H C(t) - H C1 - H	19,50 47,67 67,72	C (Me) C1 C(t)	-355,18
$\text{Et}_2\text{In}(\text{L3})_2$	0,63; 0,59 кв 1,54 т 0,82; 0,86 А 1,33 м 2,62 (ш)	$\text{CH}_2(\text{Et})$ $\text{CH}_3(\text{Et})$ C(Me) - H C(t) - H C1 - H	4,08 13,52 18,49 50,60 72,65	C( $\text{CH}_2$ ) C( $\text{CH}_3$ ) C (Me) C1 C(t)	
Дидиклопропа- амін (Lc3-H)					
$\text{Me}_2\text{In}(\text{Lc3})_2$	-0,07 с 1,04 т + А 3,25; 3,21 АА	C (Me) - H C2 - H C(t) - H			
$\text{Et}_2\text{In}(\text{Lc3})_2$	0,76; 0,72 кв 1,51 т 0,94 т + А 3,24; 3,20 АА	$\text{CH}_2(\text{Et})$ $\text{CH}_3(\text{Et})$ C2 - H C(t) - H	2,99 12,85 23,18 65,74	C( $\text{CH}_2$ ) C( $\text{CH}_3$ ) C2 C(t)	-569,83

Рентгеноструктурний аналіз. За допомогою цього методу підтверджено димерну будову досліджуваних молекул. Як приклад, вирощений монокристал біс-піролідінодиметиліндію (розмірами 0,20 x 0,18 x 0,26 мм) кристалізується у орторомбічній сингонії у просторовій групі  $Pbca$  з параметрами елементарної комірки  $a=8,2780$  (0,0020)Å;  $b=16,6700$  (0,0030)Å;  $c=24,4550$  (0,0040)Å, у якій розміщуються 8 формульних одиниць димеру  $[(CH_3)_2InN(CH_2)_4]_2$ . Обчислена рентгенографічно густина складає  $d_c=1,6927$  г/см<sup>3</sup>. Молекулярна структура комплексу  $[(CH_3)_2InN(CH_2)_4]_2$  зображена на мал. 1.

Центросиметрична структура з плоским чотирикутником  $In_2N_2$  у основі та викривлено-тетраедричним оточенням атомів металу є досить подібною до відомих диалкіламідів індію. У цьому чотирикутнику внаслідок  $sp^3$  гібридизації як In, так і N, формально ковалентні та координаційні зв'язки In-N практично не відрізняються між собою. Викривлення від квадрату до ромбу відбувається лише внаслідок різниці у електронній будові атомів індію та азоту, що знаходяться у протилежних кутах цієї фігури. Кути In-N-In ( $95,3^\circ$ ) трохи більші за N-In-N ( $84,6^\circ$ ). Таке викривлення у чотиричленному циклі суттєво відрізняється від тетраедричного кута  $109^\circ$  і у свою чергу призводить до збільшення протилежних кутів C-In-C до  $129,5^\circ$ , тобто до більшої апертури метильних груп. Відстань між двома атомами індію становить 3,29Å, тобто є надто великою для утворення прямого зв'язку метал-метал. Завдяки наявності у молекулі центру симетрії, метильні групи, з'єднані з індієм є еквівалентними, що призводить до синглетного сигналу цих протонів у ЯМР-спектрах.



Мал. 1 Структура димерної молекули біс-піролідіндиметиліндію

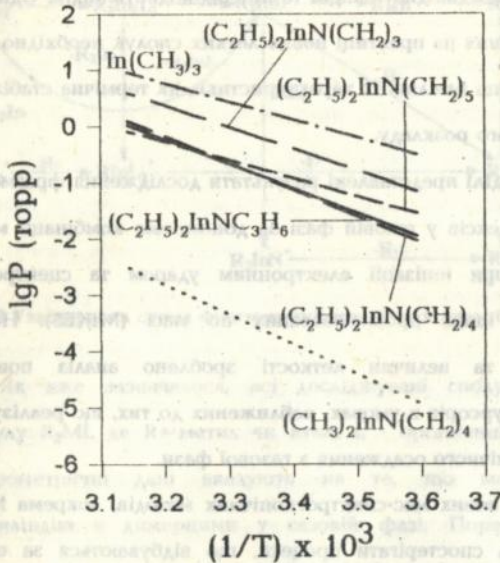
Слід відзначити, що кристалографічна незалежність кожної з восьми молекул у границях комірки та відсутність взаємодій із сусідніми молекулами створює сприятливі передумови для досить високої леткості синтезованих нових сполук.

У четвертому розділі визначена висока леткість синтезованих диалкіламідів індію, проведено її порівняльний аналіз з такою для відомих алкілів та алкіламідів індію.

Експерименти по вимірюванню леткості проводили з застосуванням манометричного методу. Обробку результатів здійснювали шляхом

побудови графіків залежності десяткового логарифму тиску насиченої пари даної координаційної сполуки від оберненої температури (мал. 2).

З малюнку, а також за розрахованими термодинамічними



константами ( $\Delta H$  та  $\Delta S$ ) та коефіцієнтами кореляційного рівняння видно (табл. 3), що легкість нових циклічних діетиламідів індію знаходиться на рівні найкращих відомих

Мал. 2. Залежність тиску насиченої пари від температури для деяких нових прекурсорів індію

прекурсорів індію - триалкілів, які у

теперішній час найбільш широко використовуються у промисловості.

Таблиця 3.

Термодинамічні параметри випаровування циклічних діетиламідів індію

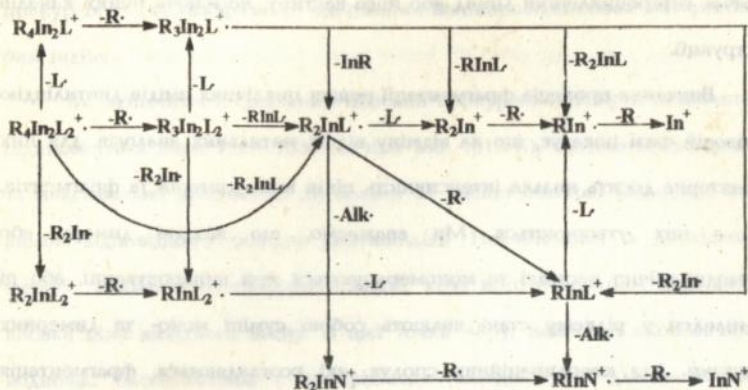
Сполука	Рівняння Антуана	$\Delta H_B$ (кДж/моль)	$\Delta S_B$ (Дж/мольград)
$(C_2H_5)_2InN(CH_2)_5$	$\lg P = 10,11 - 3244/T$	62,1	138,4
$(C_2H_5)_2InN(CH_2)_4$	$\lg P = 15,08 - 4765/T$	91,2	233,6
$(C_2H_5)_2InN(CH_2)_3$	$\lg P = 12,88 - 3905/T$	74,8	191,5
$(C_2H_5)_2InNC_3H_6$	$\lg P = 13,75 - 4368/T$	83,6	208,0

Водночас синтезовані нами леткі сполуки є набагато стійкішими до дії кисню та вологи, ніж алкіли індію. Найкращими з нових комплексів за даними леткості є азетідінодіетиліндій та піперідінодіетиліндій. Однак для успішного застосування на практиці нових летких сполук необхідно також з'ясувати такі не менш важливі їх характеристики, як термічна стабільність та напрями термічного розкладу.

У п'ятому розділі представлені результати дослідження фрагментації синтезованих комплексів у газовій фазі за допомогою комбінації методів мас-спектрометрії при іонізації електронним ударом та спектроскопії кінетичної енергії іонів, проаналізованих по масі (MIKES). На базі отриманих даних та величин леткості зроблено аналіз поведінки досліджуваних прекурсорів в умовах, наближених до тих, що реалізуються в установках для хімічного осадження з газової фази.

Застосування нових мас-спектроскопічних методів, зокрема MIKES, яка дає можливість спостерігати процеси, що відбуваються за енергій приблизно на порядок нижчих, ніж при іонізації електронним ударом, дозволило більш детально розглянути процес деструкції комплексів. Нами була отримана інформація про напрями розкладу кожного окремого іону та ймовірність їх утворення.

У зв'язку з тим, що одержано значний масив мас-спектрометричної інформації, з метою найбільш чіткого та наочного її відтворення у графічному вигляді, нами були запропоновані гребінцеподібні схеми фрагментації досліджуваних координаційних сполук, що наведені у дисертації для кожного комплексу. Узагальнена схема фрагментації наведена на мал. 3.



Мал. 3 Узагальнена схема фрагментації циклічних діалкіламідів індію

Як вже зазначалося, всі досліджувані сполуки мають загальну формулу  $R_2ML$  де  $R$  = метил чи етил,  $L$  - органічний амідоліганд. Мас-спектрометричні дані вказують на те, що молекули комплексів диметиліндію є димерними у газовій фазі. Поряд з вже відомими процесами відщеплення лігандів  $R$  чи  $L$  від вихідного молекулярного іону димеру, ми вперше виявили серед продуктів первинної фрагментації безпосередню його мономеризацію та втрату  $InR_2$ . Подальший розпад мономерного іон-радикалу проходить шляхом послідовного відщеплення лігандів та утворення кінцевого продукту - іону індію.

Серед схем фрагментації виділяється своєю особливою простотою розклад комплексів, що містять метилазирідіноліганд, це стосується похідного як диметил-, так і диетиліндію, які є мономерними. Цей факт пов'язаний з наявністю бокового замісника у азотистому циклі, який, очевидно, блокує процес димеризації. У зв'язку з напруженістю трьохчленного циклу, молекулярний іон-радикал є нестійким і з легкістю

втрачає гетероциклічний ліганд або його частину, не маючи інших каналів деструкції.

Вивчення процесів фрагментації решти циклічних амідів диетиліндію у газовій фазі показує, що на відміну від їх метильних аналогів, для них характерна досить низька інтенсивність піків іонів димерів та фрагментів, що з них утворюються. Ми вважаємо, що вихідні димери або термодинамічно нестійкі та мономеризуються при випаровуванні, або ці комплекси у рідкому стані являють собою суміш моно- та димерних структур. Для координаційних сполук, які розглядаються, фрагментація відбувається за дуже схожими схемами, де основним продуктом є диетиліндій.

Підсумовуючи розгляд шляхів фрагментації усіх синтезованих комплексів диетиліндію з циклічними амідними лігандами, можна зробити висновок, що всі вони, за виключенням єдиної сполуки - дициклопропіламідодиетиліндію, фрагментація якого занадто складна, можуть бути перспективними вихідними сполуками для створення напівпровідникових матеріалів на основі індію, за методом MOCVD. На кінцевому етапі фрагментації всі вони утворюють вільний індій або його нітрид, не даючи карбідних продуктів. Однак, щоб зробити остаточний висновок щодо переваг конкретних можливостей їх практичного використання в установках CVD, необхідно враховувати весь комплекс факторів *pro et contra*.

У шостому розділі підбиваючи підсумки виконаного дослідження проводиться аналіз кореляції між будовою та властивостями нових циклічних диалкіламідів індію. Розглянуті перспективи їх використання як

прекурсорів для газофазного одержання напівпровідникових матеріалів на базі індію.

Як зазначалося, ідеальний індієвий перкурсор має бути легколеткою рідиною (тиск пари 133 - 1330 Па при 253 - 313 К), мінімально токсичною та максимально стійкою до дії вологи та кисню повітря. Більшості з цих вимог відповідають похідні диетиліндію. Найлеткішим з досліджених сполук виявився азетілдіодіетиліндій, хоча його очевидним недоліком є висока ціна вихідного аміну. З цієї точки зору, найбільш економічним і водночас високолетким є піперідіодіетиліндій. Але для остаточного висновку про оптимальний з отриманих прекурсорів, крім констатації його достатньої стійкості, високої леткості та врахування економічного фактору, необхідно мати дані про можливі шляхи фрагментації у газовій фазі. Виходячи з даних фрагментації, як найкращі прекурсоры можна було б охарактеризувати похідні метилазирідіну. Вони мономерні, схеми їх фрагментації найпростіші, тобто контролювати процеси осадження з цими прекурсорами було б найлегше, але, з практичної точки зору треба брати до уваги дуже високу токсичність вихідного ліганду.

Отже, приймаючи до уваги всі розглянуті фактори, оптимальними прекурсорами є піперідіно- та піролідіодіетиліндій. Після проходження глибокої очистки за розробленим нами сорбційним методом ці сполуки задовольняють вимоги сучасних автоматизованих установок МОСVD.

Для підтвердження правильності обраного нами підходу, були проведені експерименти по епітаксійному осадженню фосфіду індію за газофазною реакцією піролідіодіетиліндію та фосфіну. Осадження проводили на InP (100), допованого залізом у MOVPE реакторі низького тиску при температурі 853-913 К із швидкістю росту приблизно

0,10 мкм/год. Одержані плівки п-типу з гладкою поверхнею, концентрацією носіїв  $10^{15}-10^{16}$  см<sup>3</sup> та їх рухливістю  $\mu=22124$  см<sup>2</sup>/Вс при 77 К.

### ВИСНОВКИ

1. Синтезовано 9 координаційних сполук індію складу  $R_2InL$ , де  $R = -CH_3, -C_2H_5$ ; L - аліциклічні амідні ліганди ( $-N<$ ) з розміром циклу від 3 до 6, а саме, дициклопропіламіну, метилазірідіну, азетідіну, піролідіну та піперідіну. Склад комплексів встановлено кількісним хімічним аналізом.
2. Вперше показано ефективність функціонування неорганічних сорбентів на основі фосфатів титану та цирконію в абсолютних неполярних середовищах. Розроблено метод глибокої сорбційної очистки індіорганічних прекурсорів від домішок, що вносяться у процесі їх синтезу. Одержано леткі комплекси індію, що містять не більше  $1-2 \cdot 10^{-4}$  % домішок (Li, Mg, Ti, Zr та  $\Sigma$  органічних сполук) і, таким чином, задовольняють сучасні вимоги до прекурсорів парофазного осадження III-V напівпровідників.
3. Склад та будова синтезованих координаційних сполук встановлені в результаті комплексного  $^1H$ ,  $^1H$  COSY,  $^{13}C$ ,  $^{14}N$  ЯМР-спектроскопічного дослідження у поєднанні з даними рентгеноструктурного аналізу. Показано, що координація циклічного ліганду реалізується в імідній формі ( $-N<$ ) з утворенням центросиметричних димерних молекул, в основі яких лежить квазі-квадрат  $In_2N_2$ .

4. Експериментально визначено залежність тиску насиченої пари нових циклічних амідів диетиліндію від температури, розраховані термодинамічні константи ( $\Delta H$  та  $\Delta S$ ) та коефіцієнти кореляційного рівняння. Показано високу леткість цих комплексів (на рівні 3,7 - 530,6 Па) в інтервалі температур 278 - 318 К.
5. На підставі експериментальних даних мас-спектрометрії та спектроскопії кінетичної енергії іонів, проаналізованих по масі, складені повні схеми фрагментації циклічних диалкіламідів індію. Показано відсутність продуктів, які можуть сприяти включенню піровуглецю у склад напівпровідникової півки. Продемонстровано, що кінцевими продуктами фрагментації є індій або нітрид індію.
6. На основі комплексного аналізу одержаних даних, піролідіно- та піперідінодиетиліндій рекомендовано як оптимальні прекурсори для процесів МОСVD. Вони успішно застосовані для одержання епітаксійних півок фосфіду індію n-типу у реакторі MOVPE низького тиску.

**Основний зміст дисертації викладено в роботах**

1. Grafova I.A., Bortun A.I., Battiston G.A., Zanella P. Trattamento assorbitivo del N,N-dimetil-ammidodietilindio - precursore per MOVPE //In: Sintesi e Metodologie Speciali in Chimica Inorganica.- Bressanone (BZ, Italia), 1993.- P. 130-131.
2. Grafova I.A., Bortun A.I., Khainakov S.A., Gueriero P. Non-traditional use of new inorganic ion-exchangers as functionally gradient sorbents //In:

- Proc. 3-rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials.- Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 1995.- P.191 - 196.
3. Grafov A.V., **Grafova I.A.**, Mazurenko E.A., Koval L.I., Catinella S., Traldi P., Battiston G.A., Zanella P. Structure and destruction of a precursor: mass-spectrometric evaluation of creation of functional films with predetermined composition //Journal de Physique IV, Colloque C5, supl. au Journal de Physique II.- 1995.- v.5, P. 541 - 546.
  4. **Grafova I.A.**, Mazurenko E.A., Khainakov S.A., Rossetto G., Battiston G.A., Benetollo F., Zanella P. Synthesis, sorption purification and application of new organoindium MOVPE precursors //In: Abstracts of 10-th European Conference on Chemical Vapour Deposition.- Jesolo Lido (VE, Italy), 1995.- P. 22.
  5. **Grafova I.A.**, Khainakov S.A., Gueriero P. Inorganic ion-exchangers in organic and organometallic media: new areas of application //In: Proceedings of The 1995 International Conference on Ion-Exchange.- Takamatsu (Japan), 1995.- P.195.
  6. **Grafova I.A.**, Khainakov S.A., Gueriero P., Melnik O.V., Gerbasi R., Grafov A.V. Obtaining of new ultra-pure vapour-phase epitaxy precursors: perspectives for application of non-traditional sorption methods //В кн.: Тези доп. XIV Української конференції з неорганічної хімії.- Київ, 1996.- С.172
  7. **I.A.Grafova**, E.A.Mazurenko, S.Catinella, G.Rossetto, F.Benetollo, P.Traldi and G.A.Battiston Synthesis, structure and characterization of new cyclic amides of dialkylindium - advanced MOVPE precursors //В кн.: Тези доп. XIV Української конференції з неорганічної хімії.- Київ, 1996.- С.134

8. **Grafova I.A.**, Koval L.I., Traldi P., Catinella S., Battiston G.A., Mazurenko E.A. Mass-spectrometric study of some dimethylindium cyclic imides //Rapid Commun. Mass-Spectrom.- 1996.- v.10.- P. 1761 - 1765.
9. **Grafova I.A.**, Khainakov S.A., Strelko V.V., Battiston G.A. Organoinidium precursor purification by new sorbents based on titanium and zirconium phosphates //Adsorption Science and Technology.- 1997.- v15., № 7.- прийнята до друку.

### АНОТАЦІЇ

Графова И.А. Синтез и физико-химические свойства летучих комплексов алкилов индия с циклическими аминами.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, 1997.

Защищается 9 печатных работ, которые содержат данные по синтезу новых координационных соединений диалкилиндия с циклическими имидалигандами и результаты их комплексного спектроскопического исследования (ЯМР, масс- и MIKES), рентгеноструктурного анализа а также метод их глубокой сорбционной очистки. Указанные соединения успешно применены для получения эпитаксиальных пленок фосфида индия n-типа в реакторе MOVPE низкого давления.

I.A:Grafova. Synthesis and physico-chemical properties of volatile alkyindium complexes with cyclic amines.

The thesis submitted for competition of the Candidate of Chemical Sciences degree in the speciality 02.00.01 - Inorganic Chemistry. V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1997.

The competitor defends 9 published papers which contain the data on synthesis of new dialkyindium co-ordination compounds with cyclic imido-ligands, the results of their complex spectroscopic investigation (NMR, mass- and MIKES) and the method of their sorption ultra-purification as well. The compounds in question were successfully applied to obtain n-type indium phosphide films in a LP-MOVPE reactor.

#### Ключові слова

Координаційні сполуки індію, циклічні аміни, газова фаза, мас-спектрометрія, леткість, ЯМР-спектроскопія, парофазна епітаксія, прекурсор, сорбційна очистка, фрагментація.

Підп. до друку 11.02.97. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Папір друк. № 1 . Спосіб друку офсетний. Умовн. друк. арк. 139 .  
Умовн. фарбо-відб. 450 . Обл.-вид. арк. 10 .  
Тираж 100 . Зам. № 7-866 .

---

Фірма «ВІПОЛ»  
252151, Київ, вул. Волинська, 60.

4



435922

AB 37.193

**AB 37.193**