

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1973 г.

ТОМ XLII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.4 : 546.3

ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Б. Г. Грибов

В статье рассмотрены работы, посвященные получению высокочистых веществ при разложении металлоорганических соединений. Разобраны различные методы разложения металлоорганических соединений и факторы, влияющие на степень чистоты получаемых элементов и соединений. Показаны возможности и перспективы метода термического разложения металлоорганических соединений.

Библиография — 69 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1921
II. Селективность синтеза и очистка металлоорганических соединений	1922
III. Методы разложения металлоорганических соединений и чистота получаемых веществ	1929
IV. Получение чистых элементов, окислов и других соединений	1934

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы начинает находить широкое распространение метод получения веществ особой чистоты с использованием металлоорганических соединений (МОС). Применение металлоорганических соединений для этой цели основано на том, что при их разложении в зависимости от условий проведения процесса и типа используемых веществ образуются элементы или соединения, чистота которых, в основном, определяется степенью чистоты исходных МОС.

Очистка таких веществ, как металлы с атомной кристаллической решеткой, т. е. нелетучих тугоплавких веществ, требует проведения процесса при высокой температуре, что связано с опасностью их загрязнения материалом аппаратуры. Термическое разложение МОС, при котором образуются элементы или соединения, происходит при относительно низких температурах, и практически исключается загрязнение материалом используемой аппаратуры. Образующиеся при термическом разложении МОС вещества могут быть получены как в виде порошков, так и в виде покрытий, нанесенных на предмет практически из любого материала и любой конфигурации.

В связи с тем, что получение чистых веществ при термическом разложении МОС связано с опасностью их загрязнения углеродом, более удобными объектами могли бы быть летучие неорганические гидриды. Они являются идеальным материалом для получения в особо чистом состоянии таких элементов как бор, германий, фосфор, олово, мышьяк, сурьма и др.¹. Однако летучие неорганические гидриды известны далеко не для всех элементов и поэтому имеют ограниченное применение. Металлоорганические же соединения известны практически для всех элементов, их синтез нередко носит избирательный характер и уже в процессе их получения происходит очистка от ряда примесей, а применение таких методов очистки, как ректификация, хроматография, кристаллизация обеспечивает получение МОС высокой степени чистоты. Кроме того, управляя процессом термического разложения МОС и подбирая соответствующие исходные соединения, возможно регулировать содержание углерода в получаемых металлах и соединениях, а также полностью исключить их загрязнение углеродом.

Помимо того, что МОС используются для получения особо чистых веществ методом термического разложения, они находят применение и для очистки исходных металлоорганических соединений. Органические производные металлов с успехом применяются для экстракционного отделения малых количеств одного элемента от больших количеств другого с целью концентрирования микропримесей или очистки макрокомпонента.

Целью настоящего обзора является обобщение фактического материала по получению чистых веществ из металлоорганических соединений.

Рассматриваются вопросы, связанные с поведением микропримесей в процессе синтеза и очистки МОС. Анализируется влияние параметров проведения процесса разложения и типа применяемых МОС на загрязнение углеродом образующихся элементов и соединений. Показаны широкие возможности и перспективы получения особо чистых веществ из металлоорганических соединений.

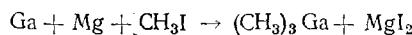
В обзоре рассмотрены только те работы, в которых приведены данные по степени чистоты исходных металлоорганических соединений и получаемых из них элементов и соединений.

II. СЕЛЕКТИВНОСТЬ СИНТЕЗА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ОЧИСТКА

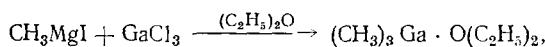
Получение особочистых веществ при разложении металлоорганических соединений выдвигает необходимость получения исходных МОС высокой чистоты. Чистота образующихся по этому методу металлов, соединений, сплавов по микропримесям других элементов определяется количеством соответствующих микропримесей в применяемых металлоорганических соединениях. Современная органическая химия обеспечивает не только возможность получения органических соединений практически всех элементов, но и позволяет получать разнообразные типы соединений одного и того же элемента с различными физико-химическими свойствами, что дает возможность более широко, и с меньшими ограничениями, чем в случае использования неорганических веществ, применять различные методы очистки. Наиболее удобными и широко применяемыми методами очистки МОС являются ректификация, хроматография, перекристаллизация, экстракция. В ряде случаев возможно применение таких методов очистки, как зонная плавка, сублимация, молекулярная дистилляция и т. д.

Одной из особенностей, имеющей важное значение при получении особочистых веществ разложением МОС, является то, что исходные металлоорганические соединения в процессе синтеза очищаются от микропримесей других элементов. Это явление объясняется избирательностью синтеза металлоорганических производных. Так, при синтезе алкильных соединений непереходных металлов можно ожидать, что чистота конечного продукта будет выше чистоты исходных реагентов по микропримесям переходных металлов, для которых алкильные производные не характерны. Аналогичная очистка должна происходить и при синтезе органических соединений переходных металлов от микропримесей непереходных металлов.

В работе² исследовано поведение микроэлементов в процессе синтеза МОС непереходных металлов на примере триметилгаллия, получаемого при взаимодействии иодистого метила со сплавом галлий — магний:



и эфирата триметилгаллия³ по реакции Гриньяра



а также переходных металлов на примере *бис*-этилбензолхрома, синтезируемого по методу Фишера⁴.

Микропримеси в используемых хлоридах галлия, хрома и алюминия, по всей вероятности, находятся в виде различных хлоридов и оксихлоридов, а в металлическом магнии и алюминии — в виде элементов. Исходя из условий синтеза рассматриваемых металлоорганических соединений, микропримеси из исходных реагентов могут перейти в конечный продукт в виде метильных, метилхлоридных, оксихлоридных и ареновых соединений.

Данные по определению микропримесей в исходных реагентах и конечных продуктах приведены в табл. 1 и 2 для эфирата триметилгаллия, триметилгаллия и *бис*-этилбензолхрома.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что содержание микропримесей в получаемых МОС значительно ниже, чем в исходных веществах. Так, содержание в *бис*-этилбензолхроме алюминия, магния, кремния, которые не образуют соответствующих *бис*-ареновых производных, на 1—2 порядка меньше, чем в исходных веществах. Количество меди, магния, титана, цинка, железа, никеля, алюминия, марганца, серебра, кремния в эфирате триметилгаллия и в триметилгаллии в 10—100 и более раз ниже по сравнению с их содержанием в магний и хлориде галлия.

Наиболее эффективно происходит очистка триметилгаллия и его эфирата от тех микроэлементов, которые не образуют алкильных производных, а их хлориды значительно отличаются по летучести от МОС галлия. Следует отметить, что и в тех случаях, когда элементы, являющиеся микропримесями в исходных веществах, могут образовывать соответствующие металлоорганические соединения, например, цинк, олово, кремний, также наблюдается заметное понижение их концентрации в конечных МОС.

Поведение микропримесей, находящихся в хлориде галлия в процессе синтеза МОС галлия, изучено методом радиоактивных индикаторов на примере цинка². Изотоп⁶⁵Zn в виде хлорида цинка вводили в треххлористый галлий, который затем использовали для получения эфирата триметилгаллия.

Определение содержания⁶⁵Zn в эфирате триметилгаллия показало, что лишь незначительная часть цинка, находящегося в исходном хлориде

ТАБЛИЦА 1

Содержание микропримесей в эфирате триметилгалия, триметилаллии и в исходных реагентах*

Вещество	Содержание примесей, вес. %												
	Cu	Mg	Zn	Al	Ti	Si	Sn	Pb	Cr	Mn	Fe	Ni	Ag
Mg технич.	$\geq 5 \cdot 10^{-3}$	$>4 \cdot 10^{-2}$	$>1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$>5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
GaCl ₃ технич.	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
(CH ₃) ₂ Ga·O(C ₂ H ₅) ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$>1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Ga технич.	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
(CH ₃) ₃ Ga**	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$

* Приведены средние значения концентраций для 3—5 опытов.
 ** Для синтеза использовался технический магний

галия, переходит в конечный продукт. Основное количество цинка обнаружено в кубовом остатке после перегонки основного продукта.

Селективность синтеза при получении алкооксипроизводных алюминия, тантала и ниобия рассмотрена в^{5, 6}. Алкоголяты алюминия получали при взаимодействии металлического алюминия и соответствующих спиртов, а алкоголяты тантала и ниobia — при взаимодействии их хлоридов со спиртами.

Определение микропримесей в исходных реагентах и конечных продуктах показало, что содержание примесей в последних меньше на 1—2 порядка. Это объясняется как селективностью синтеза, так и очисткой перегонкой при выделении алкоголятов металлов, вследствие большого различия в летучести основного вещества и примесей.

Суммарное содержание микропримесей (Ag, Ti, Fe, Pb, Mn) для алкоголятов Ta и Nb составляет $1 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

Из имеющихся данных по поведению микропримесей при синтезе различного класса МОС переходных и непереходных металлов следует, что происходит очистка не только переходных металлов от непереходных и непереходных от переходных, но и имеет место существенное уменьшение в конечных продуктах микропримесей всех элементов по сравнению с исходными реагентами, что объясняется селективным характером процессов получения МОС.

Высокой избирательностью отличаются реакции образования карбонилов металлов, которые нашли широкое применение для получения высоко чистых металлов. При использовании в качестве исходного материала железосодержащего сырья с высоким содержанием различных примесей селективность синтеза карбонила железа позволяет практически полностью избавиться от таких примесей как S, P, Mn, As, Cu⁷. Получающийся карбонил железа содержит в качестве примесей карбонилы других металлов. Например, содержание никеля в пентакарбониле железа составляет $\sim 1 \cdot 10^{-2}\%$. Упругость пара тетракарбонила никеля в несколько раз выше упругости пара пентакарбонила железа, что позволяет отдувкой инертным газом при 40—60° с последующей перегонкой пентакарбонила железа снизить содержание никеля до $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-4}\%$ ⁷.

ТАБЛИЦА 2
Содержание микропримесей в *бис*-этилбензолхроме и в исходных реагентах

Вещество	Содержание микропримесей в вес. %						
	Al	Mg	Mn	Si	Ni	Fe	Ti
GrCl ₃	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
AlCl ₃	—	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-5}$	$>1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Al	—	$>1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
(EtC ₆ H ₅) ₂ Cr	$<1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$

Интересный вывод об очистке в процессе синтеза МОС от органических примесей можно сделать из работы⁸. Тетрабутилолово получали из четыреххлористого олова и бутилмагнийгалогенида. По данным хроматографического анализа применяемый бромистый бутил содержал в качестве примесей ряд гомологов и изомеров. Так, суммарное содержание втор- и трет-бромистых бутилов составляло 1 мол %, *n*- и изобромистого бутилов $7 \cdot 10^{-2}$, а бромистого этила $4,0 \cdot 10^{-2}$ %. При взаимодействии этих примесей с магнием образуются соответствующие алкилмагнийбромиды, которые при реакции с четыреххлористым оловом образуют ряд соединений общей формулы $R_n'SnR''_{4-n}$, где R' и R''—втор.-Ви, трет.-Ви, *n*-Pr, *i*-Pr, Et. Хроматографический анализ тетрабутилолова показал, что суммарное содержание оловоорганических соединений, в которых имеется изобутильный радикал составляет $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ %, пропильный $\sim 5,3 \cdot 10^{-5}$ %, а этильный $3,3 \cdot 10^{-4}$ %. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в процессе синтеза тетрабутилолова происходит его очистка по органическим примесям на 1—2 порядка по сравнению с исходным галоидным алкилом.

К чистоте МОС, используемых для получения особо чистых веществ, предъявляются высокие требования. При термическом разложении МОС микропримеси других элементов практически полностью переходят в образующийся металл или его соединения, получаемые как в виде порошков, так и покрытий. Поэтому чистота образующихся из МОС веществ будет во многом определяться количеством микропримесей элементов, находящихся в исходном МОС. Чистота МОС становится особенно важной и определяющей в случае получения полупроводниковых веществ типа $A^{II}B^{IV}$, $A^{III}B^V$ и др. Наиболее наглядно проявляется влияние чистоты исходных МОС при получении полупроводниковых соединений в виде эпитаксиально выращенных слоев арсенида галлия^{9, 10}. Наряду с микропримесями других элементов МОС могут содержать в качестве примесей органические соединения, такие как исходные реагенты, растворители. С точки зрения получения особочистых веществ из МОС эти примеси не играют такой важной роли, как примеси других элементов и не изменяют электрофизических параметров получаемых материалов. Что же касается возможного загрязнения образующихся при разложении МОС чистых веществ углеродом вследствие глубоких превращений органических соединений, то определяющим фактором в этом вопросе является тип и строение применяемых МОС и условий проведения процесса их термического разложения, что будет подробно рассмотрено в разделе III.

Другой стороной вопроса чистоты МОС является вопрос их индивидуальности, получение органического соединения металла без примесей

гомологов этого соединения или каких-либо других производных этого металла. Наличие примесей в виде гомологов целиком определяется типом МОС и методами их синтеза. Так, алкильные соединения металлов, получаемые по реакции Гриньара, практически являются индивидуальными соединениями, не содержащими в качестве примесей других органических производных этого же металла, при условии использования достаточной чистоты исходных реагентов. Другая картина открывается при синтезе алкилзамещенных *бис*-ареновых соединений переходных металлов. Как было показано в ряде работ¹¹⁻¹⁴, алкилзамещенные *бис*-бензолхрома образуются всегда в виде смеси гомологов, что обусловлено реакцией переалкилирования алкилзамещенных ароматических углеводородов в присутствии хлористого алюминия, находящегося в реакционной среде. Так, при синтезе *бис*-этилбензолхрома^{13, 14} образуется смесь моно-, ди- и тризамещенных гомологов *бис*-бензолхрома, а также ряд несимметричных продуктов, таких как бензолэтилбензолхром. Содержание гомологов в смеси определяется условиями синтеза и колеблется от долей до десятков процентов. Их сложный состав значительно осложняет проведение процесса получения из них хромовых покрытий. Процесс заключается в следующем: пары МОС из испарителя поступают в реактор, где помещаются предметы, которые требуется покрыть слоем металла, нагретые до температуры, превышающей температуру разложения хроморганического соединения. При контакте с нагретой поверхностью происходит разложение МОС и образуется хромовая пленка. В связи с тем, что каждое из входящих в смесь хроморганических соединений обладает индивидуальной температурой кипения и давлением паров, а также определенной температурой разложения, возникают трудности в поддержании требуемой концентрации паров МОС хрома в реакторе, а следовательно, в постоянстве скорости образования хромо-

ТАБЛИЦА 3

Содержание примесей в *бис*-этилбензолхроме и чувствительность их определения методом газо-жидкостной хроматографии

Примесь	Содержание примеси, мол. %	Чувствительность анализа, мол. %	Примесь	Содержание примеси, мол. %	Чувствительность анализа, мол. %
Бензол	1,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	<i>бис</i> -Толуолхром	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Толуол	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Бензолэтилбензолхром	12,2	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Этилбензол	1,8	$6,0 \cdot 10^{-3}$	<i>бис</i> -Этилбензолхром	66,5	—
<i>o</i> -Этилтолуол	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Этилбензол- <i>o</i> -диэтилбензолхром	15,7	$3,0 \cdot 10^{-2}$
<i>o</i> -Диэтилбензол	1,0	$5,1 \cdot 10^{-3}$	бензолхром	1,5	$5,1 \cdot 10^{-2}$
Триэтилбензол	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	<i>бис</i> -Диэтилбензолхром	6,0	$6,0 \cdot 10^{-2}$
<i>бис</i> -Бензолхром	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	<i>бис</i> -Триэтилбензолхром	—	—

вого покрытия и, главное, в воспроизводимости электрофизических параметров, таких как сопротивление хромовых пленок. В связи с этим при использовании *бис*-ареновых соединений переходных металлов для получения металлических покрытий термическим разложением возникает необходимость разделения этих соединений на индивидуальные вещества.

Наиболее детально исследовано получение *бис*-ареновых соединений переходных металлов высокой чистоты на примере *бис*-этилбензолхрома^{13, 14}. Газо-хроматографическим методом был определен состав продуктов в одном из образцов (табл. 3) *бис*-этилбензолхрома.

Ректификацией *бис*-этилбензолхрома были выделены: бензолэтилбензолхром, *бис*-этилбензолхром и этилбензол-*o*-диэтилбензолхром с содержанием примесей $6 \cdot 10^{-2}\%$.

Помимо ректификации *бис*-ареновые соединения хрома могут быть выделены в индивидуальном виде перекристаллизацией. Метильные гомологи *бис*-бензолхрома в окисленной форме, например иодиды, являются кристаллическими веществами и обладают различной растворимостью в воде, что позволяет путем перекристаллизации получать алкилзамещенные *бис*-бензолхрома достаточно высокой степени чистоты⁵.

Глубокая очистка МОС от микропримесей других элементов может быть осуществлена такими методами как дистилляция, ректификация, препартивная хроматография, перекристаллизация, ионный обмен, экстракция. Для экстракционного отделения малых количеств одного элемента от больших количеств другого с целью концентрирования микропримеси или очистки макрокомпонента с успехом применяют экстракцию внутрикомплексных соединений элементов. Подробно эти вопросы рассмотрены в работе¹⁵. В процессе экстракции происходит реакция обмена, в результате которой элемент $\text{э}'$, находящийся в водной фазе, вытесняет элемент $\text{э}''$, входящий в состав используемого комплекса, и занимает его место. Применение таких обменных реакций обеспечивает большую избирательность извлечения, ибо $\text{э}''$ вытесняют лишь те элементы, которые экстрагируются лучше.

Экстракционное отделение примесей можно проводить двумя способами — экстрагировать микропримеси или экстрагировать макрокомпонент, оставляя примеси в водном растворе.

В работах^{15, 16} по получению чистого кобальта очистка достигается следующим образом: водный раствор соли кобальта обрабатывается раствором кобальтового мыла (соль жирной кислоты) в органическом растворителе. При этом металлы, дающие более прочные, чем кобальт, мыла с реагентом, вытесняют кобальт в результате обменной экстракции, переходя в органическую фазу. Этот способ позволяет получать кобальтовые растворы, в которых содержатся «следы» примесей железа, меди и $2 \cdot 10^{-3} — 5 \cdot 10^{-3}$ г/л никеля.

Для очистки тетраэтоксисилана от микропримесей меди, никеля, кобальта, железа, марганца и некоторых других успешно применяется комплексно-адсорбционный метод¹⁷, сочетающий обработку исходного продукта диэтилдитиокарбоматом натрия, образующего комплексные соединения с микропримесями ряда металлов, и сорбцию образовавшихся хелатов и избытка реагента активированным углем. Из тетраэтоксисилана, очищенного таким способом, гидролизом в жидкой фазе с последующим прокаливанием геля кремниевой кислоты при $650—750^\circ$ была получена двуокись кремния с содержанием микропримесей таких, как алюминий, железо, медь, свинец и другие на уровне $1 \cdot 10^{-5} — 1 \cdot 10^{-6}$ вес. %.

Следует отметить, что обменно-экстракционный метод позволяет выделить из элемента-основы только часть примесей. Элементы с худшими, чем у макроэлемента, экстракционными свойствами не способны вытеснить последний из его соединений в органической фазе и остаются в водном растворе.

Более эффективен метод, позволяющий выделить из водного раствора металла почти все примеси, предложен в работе¹⁵. Метод состоит из двух основных стадий. На первой стадии элемент-основу экстрагируют с таким расчетом, чтобы он мог связывать весь реагент; избыток макроэлемента по сравнению с реагентом может быть невелик. При этом в

ТАБЛИЦА 4]

Степень чистоты металлоорганических соединений, очищенных различными методами

МОС	Метод очистки	Содержание микропримесей, вес. %	Ссылки на литературу
1	2	3	4
$(C_6H_6)_2Cr$	Неочищенный, после синтеза	Al $2,6 \cdot 10^{-4}$, Cd $2,2 \cdot 10^{-4}$, Cu $3,1 \cdot 10^{-3}$, Fe $2,7 \cdot 10^{-2}$, Mg $1,1 \cdot 10^{-3}$, Mo $1,4 \cdot 10^{-3}$, Si $4,1 \cdot 10^{-3}$	18
$(C_6H_6)_2Cr$	Перекристаллизованный	Al $2,6 \cdot 10^{-4}$, Cd $< 2,2 \cdot 10^{-4}$, Cu $1,0 \cdot 10^{-3}$, Fe $2,7 \cdot 10^{-3}$, Mg $4,6 \cdot 10^{-4}$, Mo $1,4 \cdot 10^{-3}$	18
$(C_6H_6)_2Cr$	Перекристаллизованный и сублимированный	Cd $2,2 \cdot 10^{-4}$, Cu $1 \cdot 10^{-3}$, Fe $9 \cdot 10^{-4}$	18
$(C_6H_6)_2Cr$	Восстановление иодида бис-бензольхрома	Cu $< 5 \cdot 10^{-5}$, Ti $< 1 \cdot 10^{-3}$, Ni $< 1 \cdot 10^{-3}$, Co $< 2 \cdot 10^{-3}$, Mg $1 \cdot 10^{-4}$, Mn $< 1 \cdot 10^{-4}$, Al $2 \cdot 10^{-4}$	5
$(EtC_6H_5)_2Cr$	Ректификация	$\leq 6 \cdot 10^{-2}$ органических примесей	13, 14
$C_6H_6CrC_6H_5Et$	То же	То же	13, 14
$EtC_6H_5CrC_6H_4(C_3H_5)_2$	»	»	13, 14
$(EtC_6H_5)_2Cr$	Дистилляция	Al $< 1 \cdot 10^{-4}$, Mg $3 \cdot 10^{-4}$, Mn $3 \cdot 10^{-4}$, Si $< 1 \cdot 10^{-3}$, Ni $< 1 \cdot 10^{-3}$, Fe $< 1 \cdot 10^{-3}$, Ti $< 1 \cdot 10^{-3}$	2
$(C_6H_6)_2CrI$	Кристаллизация	Cu $< 5 \cdot 10^{-5}$, Ti $< 1 \cdot 10^{-3}$, Ni $< 1 \cdot 10^{-4}$, Co $< 2 \cdot 10^{-3}$, Mg $7 \cdot 10^{-4}$, Mn $< 1 \cdot 10^{-4}$, Al $8 \cdot 10^{-4}$	5
$(C_6H_6)_2CrBr$	То же	Cu $2 \cdot 10^{-4}$, Ti $< 1 \cdot 10^{-3}$, Ni $6 \cdot 10^{-4}$, Co $< 2 \cdot 10^{-3}$, Mg $4 \cdot 10^{-3}$, Mn $< 1 \cdot 10^{-4}$, Al $6 \cdot 10^{-3}$, Fe $< 2 \cdot 10^{-4}$	5
$(CH_3C_6H_5)_2CrI$	»	Cn $4 \cdot 10^{-5}$, Ti $< 1 \cdot 10^{-4}$, Ni $5 \cdot 10^{-4}$, Mg $4 \cdot 10^{-4}$, Mn $9 \cdot 10^{-5}$, Al $4 \cdot 10^{-4}$, Fe $1 \cdot 10^{-3}$	5
$[(CH_3)_3C_6H_3]_2CrI$	»	Cu $2 \cdot 10^{-3}$, Ti $< 2 \cdot 10^{-3}$, Ni $2 \cdot 10^{-3}$, Mg $1 \cdot 10^{-3}$, Mn $< 5 \cdot 10^{-4}$, Al $6 \cdot 10^{-4}$, Fe $7 \cdot 10^{-4}$	5
$(CH_3)_3Ga$	Ректификация	Cu $6 \cdot 10^{-5}$, Mg $5 \cdot 10^{-5}$, Zn $2 \cdot 10^{-4}$, Al $1 \cdot 10^{-4}$, Ti $1 \cdot 10^{-4}$, Si $2 \cdot 10^{-4}$, Sb $9 \cdot 10^{-5}$, Pb $3 \cdot 10^{-4}$, Cr $< 4 \cdot 10^{-6}$, Mn $2 \cdot 10^{-6}$, Fe $9 \cdot 10^{-5}$, Ni $5 \cdot 10^{-5}$, Ag $< 3 \cdot 10^{-6}$	2
$(CH_3)_3GaO(C_2H_5)_2$	То же	Cu $5 \cdot 10^{-5}$, Mg $6 \cdot 10^{-5}$, Zn $4 \cdot 10^{-4}$, Al $2 \cdot 10^{-4}$, Ti $< 1 \cdot 10^{-4}$, Si $2 \cdot 10^{-4}$, Sn $4 \cdot 10^{-4}$, Pb $4 \cdot 10^{-3}$, Cr $< 4 \cdot 10^{-6}$, Mn $< 2 \cdot 10^{-6}$, Fe $4 \cdot 10^{-4}$, Ni $1 \cdot 10^{-4}$, Ag $< 3 \cdot 10^{-6}$	2, 19

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

МОС	Метод очистки	Содержание микропримесей, вес. %	Ссылки на литературу			
			1	2	3	4
$(C_4H_9)_4Sn$	Ректификация	$<5 \cdot 10^{-4}$ органических примесей	8			
$Si(OC_2H_5)_4$	Экстракция, адсорбция	$Al 3-8 \cdot 10^{-6}$, $Fe 2 \cdot 10^{-6}$, $Mg 2-8 \cdot 10^{-6}$, $Mn 1 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-7}$, $Cu 2 \cdot 10^{-6}-8 \cdot 10^{-7}$, $Pb 5 \cdot 10^{-6}$, $B \sim 2 \cdot 10^{-6}$	17			
$Al(O-i-C_3H_7)_3$ $Ta(OC_2H_5)_5$	Дистилляция То же	$Cu 7 \cdot 10^{-5}$, $Mg 4 \cdot 10^{-4}$, $Ag 4 \cdot 10^{-4}$, $Ti < 3 \cdot 10^{-4}$, $Fe 5 \cdot 10^{-4}$, $Pb < 1 \cdot 10^{-4}$, $Mn < 2 \cdot 10^{-5}$	5,6 5,6			
$Nb(OC_2H_5)_5$	»	$Ag < 1 \cdot 10^{-5}$, $Fe 3 \cdot 10^{-4}$, $Pb < 2 \cdot 10^{-3}$, $Mn < 2 \cdot 10^{-4}$	5,6			

водной фазе останутся все элементы, экстрагирующиеся хуже, чем макроэлемент. Затем макроэлемент реэкстрагируется водным раствором соответствующей кислотности и pH водной фазы доводят до того же значения, при котором проводилась экстракция. Затем экстрагируют (вторая стадия) оставшиеся примеси тем же реагентом, который на этот раз берут в небольшом количестве по сравнению с макрокомпонентом. На этой стадии из водной фазы удаляются те элементы, которые способны вытеснять макроэлемент из его комплекса. Этим методом было проведено отделение практических всех металлических примесей, содержащихся в хлориде цинка и нитрате индия.

В табл. 4 приведены некоторые примеры получения особо чистых металлоорганических соединений различными методами.

II. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЧИСТОТА ПОЛУЧАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Получение чистых веществ из МОС основано на их способности образовывать чистые металлы или их соединения под воздействием различных форм энергии. Наиболее изученными и широко применяемыми на практике являются методы разложения МОС в паровой фазе под воздействием тепла, электронного луча и излучения оптических квантовых генераторов, в плазме газового разряда, а также гидролитические методы получения чистых веществ из растворов МОС.

В зависимости от применяемого метода разложения МОС и условий его проведения, чистые вещества могут быть получены в виде порошков, пленок как аморфных, так и поликристаллических и монокристаллических.

Для получения особочистых веществ используются следующие типы МОС: алкильные и арильные производные металлов; алкоголяты, ацетилацетонаты и соли органических кислот; карбонилы, ареновые и некоторые другие типы соединений.

Если чистота получаемых веществ по микропримесям других элементов определяется чистотой исходных МОС, то вопрос загрязнения углеродом является более сложным и зависит от многих факторов.

Долгое время считалось маловероятным широкое применение МОС для получения особочистых металлов, окислов и особенно полупроводниковых материалов из-за побочных продуктов распада органических со-

ставляющих МОС и возможных, вследствие этого, загрязнений получаемых веществ углеродом и водородом.

Этим, вероятно, можно объяснить тот факт, что долгие годы практически не проводилось попыток получать полупроводниковые материалы из МОС и работы по успешному использованию органических соединений металлов для получения таких полупроводниковых материалов как эпитаксиально выращенные структуры $A''B''$ и $A'''B''$ и некоторых других, появились лишь в последние годы.

Накопленный большой фактический материал по разложению металлоорганических соединений позволяет наметить конкретные пути, которые приводят к снижению или полностью исключают загрязнение получаемых веществ углеродом. Имеющиеся в последнее время многочисленные данные по получению особочистых веществ из МОС на практике подтвердили такую возможность. Имеются два пути регулирования содержания углерода в образующихся из МОС веществах. Первый — это подбор соответствующих типов МОС и управление процессом их разложения. Второй — специальная обработка получаемых из МОС веществ.

Тип и строение МОС во многом определяют как направление его термического разложения, так и потенциальные возможности загрязнения образующегося металла или соединения углеродом.

Реакции распада МОС можно представить следующими основными схемами:

- 1) радикальный $R_n\mathcal{E} \rightarrow n R' + \mathcal{E}$,
- 2) гидридный или олефиновый $(RCH_2CH_2)_n\mathcal{E} \rightarrow n RCH=CH_2 + \mathcal{E} + H_2$,
- 3) молекулярный $L_n\mathcal{E} \rightarrow n L + \mathcal{E}$.

Первые два типа распада характерны для алкильных, арильных, циклопентадиенильных, третий — для МОС, образованных молекулами, имеющими четное число π -электронов. Основное место здесь занимают ареновые и карбонильные соединения переходных металлов, где в качестве лигандов используются ароматические углеводороды и окись углерода.

Побочные реакции образующихся при распаде МОС органических радикалов и молекул могут привести к загрязнению углеродом получающегося металла.

Одной из наиболее важных вторичных реакций радикалов, образующихся при термическом разложении МОС, и оказывающих влияние на степень чистоты получаемого металла, является распад органического радикала с образованием олефина и водорода и распад радикала с разрывом связи С—С. Обе эти реакции отмечались при изучении процессов термораспада МОС олова, германия и алюминия^{20, 21}. При этом показано, что низшие алкильные радикалы предпочтительно распадаются по связи С—С, а высшие — по С—Н-связи.

Наиболее наглядно влияние алкильных радикалов на чистоту получаемого термическим разложением МОС видно на примере алюминийорганических соединений²¹. Так, если пиролиз триметилалюминия является методом получения карбida алюминия, то при термическом разложении триизобутилалюминия может быть получен высокочистый алюминий с содержанием углерода $\sim 1 \cdot 10^{-2}\%$. Аналогичная картина наблюдается и при термическом разложении галлийорганических соединений. Если разложение триметилгаллия сопровождается²² образованием полимерного продукта, отвечающего составу $(CH_3Ga)_n$, то при разложении триизобутилгаллия был получен металлический галлий высокой чистоты³.

Таким образом, для получения чистых металлов термическим разложением МОС следует выбирать соединения с небольшой энергией связи Э—R и такие органические производные металлов, побочные реакции органических составляющих которых протекали бы преимущественно по β -C—H, а не по β -C—C-распаду.

Удобными соединениями для получения чистых металлов как в виде порошков, так и покрытий являются МОС, распадающиеся по молекулярному типу. К таким соединениям относятся *бис*-ареновые, аренкарбонильные, карбонильные и некоторые другие типы органических соединений переходных металлов. В работах^{23—25} исследовано влияние исходных МОС на содержание углерода и водорода в образующихся при термораспаде пленках хрома и молибдена. Изучен ряд *бис*-ареновых соединений хрома и молибдена, а также иодиды *бис*-ареновых производных хрома и некоторых арентрикарбонильных соединения этих металлов. Установлено, что образующиеся пленки металлов загрязняются углеродом, водородом и в случае хрома — кислородом. Пленки хрома содержали от 0,5 до 10% углерода. Содержание углерода возрастает при переходе от ареновых π -комплексов хрома к арентрикарбонильным, а в ряду ареновых соединений хрома увеличивается с накоплением алкильных заместителей в ароматическом ядре π -комплекса. Наиболее низкое содержание углерода найдено в пленках хрома, полученных пиролизом иодидов *бис*-ареновых соединений хрома.

Пленки молибдена, образующиеся при термическом разложении *бис*-ареновых и арентрикарбонильных соединений молибдена, содержат больше углерода, чем пленки хрома, полученные в тех же условиях из аналогичного типа соединений.

Интересные особенности обнаружены при анализе пленок хрома и молибдена на содержание в них кислорода. Так, если в пиролитических пленках хрома найдено до 8% кислорода в виде Cr_2O_3 , то пленки молибдена, полученные пиролизом *бис*-ареновых комплексов молибдена в аналогичных условиях, не содержат кислорода. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что хром и молибден легко окисляются даже при наличии следов кислорода, но образующаяся окись хрома не летучая и устойчива к действию восстановителей, какими являются продукты частичного распада углеводородов в процессе термораспада МОС, в то время как окись молибдена более летучая в сравнении с Cr_2O_3 и легко восстанавливается до металла при температуре 360—700°.

Следует отметить, что, очевидно, наличием карбидов и окислов в пиролитических пленках хрома можно объяснить их повышенную твердость, механическую прочность и устойчивость к кислотам в сравнении с пленками хрома, полученными электрохимическим или вакуумным напылением.

Из рассмотренных примеров видно, что чистота металлов, получаемых термическим разложением МОС, по примеси углерода во многом определяется типом используемого соединения, и подбором исходных соединений можно значительно снизить и даже практически свести на нет загрязнение углеродом.

Наряду с исходными МОС существенное влияние на возможность получения чистых металлов и соединений, не загрязненных углеродом, оказывают условия проведения процессов термического разложения. К ним, в первую очередь, следует отнести такие факторы как среда и температура, при которой осуществляется разложение МОС, общее давление в реакторе и скорость откачки продуктов распада, каталитические процессы.

Температура проведения процесса термического разложения оказывает наиболее существенное влияние на механизм распада МОС, на протекание побочных процессов, и как следствие этого, — на чистоту получаемых веществ.

На примере *бис*-ареновых соединений хрома и молибдена показано, что повышение температуры термораспада МОС приводит к увеличению содержания углерода в образующихся металлах. Так, при пиролизе *бис*-этилбензолхрома в интервале температур 450—700° содержание углерода в пленках хрома увеличивалось от 0,7 до 6%²³, а в случае разложения мезитилентрикарбонилмолибдена с 6 до 10% при изменении температуры с 400 до 550°²⁵.

Такое повышение содержания углерода объясняется более глубокими превращениями ароматических углеводородов и образованием свободного углерода и карбидов металлов. Следует отметить, что в отличие от разложения ароматических углеводородов, разложение ареновых соединений переходных металлов сопровождается более глубоким превращением ароматических лигандов. Так, по данным¹⁸ при разложении *бис*-бензолхрома выделяется в несколько сот раз большее количество водорода, чем при разложении бензола при той же температуре.

Проведен термодинамический анализ процесса разложения *бис*-бензолхрома²⁶. Расчет показал, что из ряда возможных реакций более вероятны такие, которые приводят к образованию одновременно в качестве твердых продуктов хрома, карбидов хрома и углерода, чем только хрома и углерода. С повышением температуры вероятность этих процессов возрастает. Таким образом, для снижения содержания углерода в пленках хрома процесс разложения *бис*-бензолхрома следует проводить при более низкой температуре.

Повышение температуры проведения процесса термораспада органических производных металлов не всегда сопровождается повышением содержания углерода в образующемся металле и зависит от типа исходного МОС и продуктов распада. Это хорошо иллюстрируется примерами получения чистых металлов разложением карбонилов металлов²⁷⁻²⁹. Разложение гексакарбонила молибдена по схеме $\text{Mo}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{Mo} + 6\text{CO}$, сопровождается побочной реакцией $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$, которая и является причиной загрязнения молибдена углеродом. С повышением температуры равновесие реакции распада окиси углерода сдвигается влево, что приводит к уменьшению свободного углерода. В ряде работ²⁷⁻²⁹ показано, что молибденовые покрытия, получаемые разложением гексакарбонила молибдена при более высоких температурах, содержат меньше углерода.

Из изложенного выше следует, что знание механизма разложения МОС и вторичных реакций, сопровождающих этот процесс, позволяет выбирать наиболее оптимальную температуру, при которой получаются чистые металлы с наименьшим содержанием углерода. Температура процесса разложения может быть значительно снижена, а следовательно и уменьшена вероятность загрязнения, получающегося при термическом распаде МОС металла или соединения, при использовании различных добавок. Влияние добавок можно объяснить следующим образом. Добавка может реагировать с исходным соединением или катализировать его разложение, что приводит к снижению температуры распада МОС. Добавка может также взаимодействовать с продуктами распада МОС, что уменьшает вероятность протекания побочных реакций и способствует получению более чистого металла или его соединения. Добавка может также дезактивировать образующиеся в результате термораспада МОС возбужденные атомы металла и изменить условия их кристаллизации. Так, было показано³⁰, что введение аминов при термическом разложении тетраалкилгермания вызывает рост монокристаллических «усов» германия.

Температура разложения *бис*-ареновых соединений хрома может быть снижена при использовании в качестве добавок-катализаторов некоторых галоид- и серусодержащих соединений^{31, 32}.

Проведение процесса термораспада тетраэтоксисилана в присутствии кислорода позволяет снизить температуру образования двуокиси кремния на $\sim 300^\circ$. На каталитическом эффекте солей переходных металлов основан автокаталит при разложении некоторых МОС. Так, было показано^{22, 33}, что при получении хромовых покрытий из галоидпроизводных бис-ареновых соединений хрома, в результате реакции диспропорционирования образуется галоидная соль хрома, которая катализирует процесс термического разложения. Это приводит к снижению температуры образования хромовой пленки и к уменьшению содержания в ней углерода.

Важными факторами, определяющими качество и структуру получаемых при термическом разложении осадков, являются давление и скорость откачки³⁴. При термическом разложении МОС образуются газообразные продукты распада, давление пара которых значительно превосходит давление пара исходных МОС. В результате происходит повышение общего давления и уменьшается концентрация МОС вблизи поверхности подложки, что приводит к уменьшению скорости осаждения. Это ограничение скорости осаждения давлением происходит вследствие постоянства величины скорости откачки продуктов разложения. При нулевой скорости откачки (замкнутый реакционный сосуд) наблюдается постепенное замедление скорости реакции вследствие возрастания давления в системе. При бесконечно большой скорости удаления продуктов разложения скорость роста осадка будет зависеть не от давления, а определяться скоростью массопереноса МОС или скоростью его распада. Во всех промежуточных случаях скорость осаждения в той или иной мере будет зависеть от давления. Наличие продуктов распада МОС вблизи подложки и повышение общего давления способствует также их адсорбции на образующемся осадке и затрудняет их десорбцию, что в конечном итоге загрязняет образующееся покрытие. Из рассмотренного можно сделать практический вывод: для увеличения скорости образования покрытий и получения более чистых веществ термическим разложением МОС процесс следует проводить при более низком давлении, с высокой скоростью откачки продуктов распада.

В работе³⁵, посвященной исследованию зависимости содержания углерода от соотношения между скоростью подачи карбонила молибдена и скоростью откачки продуктов реакции, показано, что изменение скорости откачки от 0,5 до 14,2 л/сек вызывает уменьшение содержания углерода в молибдене от 4,6 до $1 \cdot 10^{-1}$ вес. % (температура поверхности 602° , P 0,1 мм рт. ст.).

Кроме рассмотренных факторов, на чистоту получаемых в результате термического разложения МОС металлов и соединений могут оказывать влияние и ряд других обстоятельств. Так, исследовано влияние электрического поля на рост осадков при термическом разложении карбонила молибдена³⁶. Найдено, что проведение процесса разложения карбонила молибдена в электростатическом поле увеличивает скорость осаждения металла, значительно уменьшает содержание углерода в нем ($\sim 1 \cdot 10^{-2}\%$) и снижает оптимальную температуру получения качественных покрытий.

Наряду с методом термического разложения МОС в паровой фазе широко используется для получения веществ особой чистоты гидролитический метод. Этим способом могут быть получены окислы высокой чистоты, смешанные окислы и соединения, например титанат бария. Гидролиз может осуществляться при контакте МОС с пароми водой, в растворах, в паровой фазе. Гидролиз в растворах проводится при комнатной температуре, и получаемые окислы практически не загрязняются углеродом.

Большая вероятность загрязнения углеродом имеется при гидролизе в паровой фазе. Показано³⁷, что на степень чистоты двуокиси кремния, получаемой парофазным гидролизом тетраэтоксисилана, существенное влияние оказывает соотношение $Si(O\text{C}_2\text{H}_5)_4 : \alpha \text{H}_2\text{O}$, причем каждой температуре процесса гидролиза соответствует определенное соотношение. Так, при 427° оптимальным α является 2,85, при 727° — 4,85, при 1227° — 6. С повышением температуры и уменьшением α доля углерода, выпадающего в твердую фазу, возрастает. Если порошок двуокиси кремния, полученный при 350° и $\alpha < 3$, был сильно загрязнен углеродом (был черного цвета), то при этой же температуре и $\alpha > 4$ был получен белый мелкодисперсный порошок двуокиси кремния, по данным ИК- и УФ-спектроскопии не содержащий примеси углерода.

Для снижения содержания углерода в получаемых разложением МОС веществах наряду с рассмотренными выше приемами, такими, как выбор соответствующих типов соединений, управление процессом термического разложения, — может быть использована и специальная обработка образующихся при термораспаде веществ. Весьма эффективным средством снижения углерода в металлах, таких, как хром, молибден, вольфрам, железо, никель, рутений, является последующая термообработка металла в атмосфере водорода, особенно увлажненного. Так, если молибден, полученный пиролизом карбонила молибдена, содержит $\sim 1\%$ углерода, то пиролиз с последующей обработкой в водороде понижает содержание углерода до $1 \cdot 10^{-2}\%$ ³⁸. Термическое разложение карбонила железа в сочетании с термообработкой образующегося карбонильного железа в атмосфере водорода обеспечивает получение порошков железа наиболее высокой чистоты⁷. Процесс термообработки карбонильного железа позволяет помимо примесей углерода существенно уменьшить также содержание азота и кислорода. Основными примесями в порошке железа, получаемого термическим разложением карбонила железа, являются цементит Fe_3C , нитрид Fe_4N и магнетит Fe_3O_4 ⁷. Эти примеси реагируют с водородом с образованием металлического железа и газообразных продуктов: воды, метана и аммиака. Труднее удаляется элементарный углерод, который начинает реагировать с водородом с достаточной скоростью только при температуре выше 400° . Наиболее оптимальными условиями, обеспечивающими получение наиболее чистого порошка железа, является проведение термической обработки порошков карбонильного железа в атмосфере водорода при возможно более низких температурах (в интервале 300 — 400°) и значительном избытке водорода при непрерывном удалении продуктов реакции⁷. Чистота порошка железа, получаемого термическим разложением карбонила железа с последующей термообработкой в атмосфере водорода, приведена в табл. 5.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОКИСЛОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

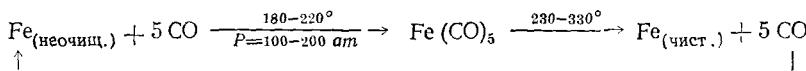
Элементы высокой чистоты могут быть получены из МОС такими методами как термическое разложение в паровой фазе и в растворах, фотолиз, электролиз. С точки зрения чистоты получаемых веществ по микропримесям других элементов определяющим фактором является не способ разложения, а степень чистоты исходных МОС. Загрязнение образующихся чистых веществ углеродом, как было показано в разделе III, обусловлено в основном типом используемых МОС и условиями их разложения.

Преимущества использования МОС для получения чистых веществ проявляются наиболее наглядно в тех случаях, когда высокочистое вещество требуется получить в виде тонкого покрытия. Это особенно важно

при нанесении пленок сплавов требуемого соотношения. При обычных методах нанесения сплавов состав пленки не всегда отвечает составу напыляемого сплава из-за разницы в температурах испарения составляющих компонентов. Подбирая МОС различных металлов с близкими физико-химическими свойствами, или вводя в реактор дозируемое количество паров различных МОС, методом термического разложения можно получать покрытия, в том числе и на изделиях сложного профиля с заранее заданным соотношением компонентов в сплаве.

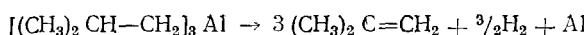
Сравнительно низкая температура разложения МОС, отсутствие дополнительных реагентов или растворителей позволяет получать из МОС металлы более чистые в сравнении с некоторыми другими методами их очистки. Найдено¹⁸, что хром, получаемый пиролизом *бис*-бензолхрома, по содержанию микропримесей является более чистым, чем хром электролитический. Высокой чистотой отличается железо, получаемое термическим разложением пентакарбонила железа^{7, 39}.

Избирательность синтеза, высокая чистота получаемых металлов позволили осуществить в промышленных масштабах применение МОС для получения особо чистых веществ. Наиболее широкое применение нашел так называемый карбонил-процесс получения чистого железа⁷. Схема этого процесса может быть представлена следующим образом:



На первой стадии процесса окись углерода избирательно реагирует с железосодержащим сырьем с получением пентакарбонила железа, при этом происходит значительная очистка по микропримесям ряда металлов, и на второй стадии при термическом разложении образуется чистое железо и окись углерода, которая возвращается для повторного использования в процессе.

Исследование термического разложения триизобутилалюминия, протекающего по схеме:



позволило сделать предположение⁴⁰, что если сочетать растворение технического алюминия при действии изобутилена и водорода с разложением изобутилалюминиевых соединений на компоненты, то может появиться возможность рафинировать алюминий по способу, аналогичному способу рафинирования железа через его карбонил. Некоторые осложнения в данном случае вызываются возможным загрязнением алюминия углеродом. Однако подбором условий термического разложения триизобутилалюминия может быть получен алюминий с содержанием углерода 2-10-2%²¹.

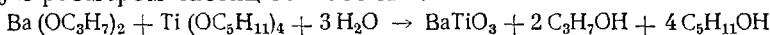
Чистые окислы металлов и другие соединения из МОС могут быть получены такими методами, как термическое разложение в паровой фазе одного или нескольких соединений, взаимодействие МОС в растворах или в паровой фазе с кислородом или веществами, имеющими подвижный водород (сероводород, арсин, стибин, фосфин), гидролиз в паровой фазе или в растворах, разложение в плазме газового разряда.

В зависимости от условий проведения процессов разложения МОС окислы и полупроводниковые соединения могут быть получены как в виде порошков, так и в виде пленок или в виде эпитаксиально выращенных слоев.

Наиболее удобными объектами для получения чистых окислов являются аллоксисоединения металлов и соли органических кислот.

Для получения высокочистых окислов металлов широкое применение нашел метод гидролитического разложения алкоксисоединений. Этим методом могут быть получены не только порошки особо чистых окислов, окислы сложного состава, но и пленки окислов, используемые для просветления оптики, в качестве защитных покрытий, легированные окислы для диффузии в полупроводниковые материалы⁴¹.

Гидролитическим методом были получены высокой чистоты окислы кремния¹⁷, германия⁴², магния, алюминия и титана⁴³. Одновременным гидролизом нескольких алкоксисоединений могут быть получены высокочистые смешанные окислы и соединения. Так, при гидролизе смеси изо-пропилата бария и тетраамилата титана получен титанат бария чистотой 99,98% с размером частиц 50—100 Å⁴⁴.



Однородность и стехиометричность образовавшегося соединения подтверждается химическим анализом и электронной микроскопией. Рентгеноструктурный анализ и ИК-спектроскопия показали, что порошок, высушенный при 50° в среде инертного газа, имеет структуру титаната бария.

Порошки или пленки, состоящие из окислов в требуемом соотношении, получаются на основе алкоксисоединений элементов IV группы периодической таблицы, таких, как алкоголяты кремния, титана, алюминия. Совместный гидролиз растворов тетраэтоксисилана с соединениями других элементов позволяет получать различного состава порошки и стекла⁴⁵. Расчетные данные о содержании окислов в растворе хорошо совпадают с их фактическим содержанием в порошке, образующемся в результате гидролиза⁴⁵.

Для получения окислов в виде пленок особенное значение придается пленкообразующему компоненту, роль которого выполняет соответствующее алкоксисоединение. Тетраэтоксисилан и неорганические вещества применяют в виде растворов в полярных органических жидкостях, спиртово-водных или ацетоно-водных смесях. Содержание воды в зависимости от природы пленкообразующегося вещества колеблется от 0,1 до 10—20%⁴¹. При получении пленок из смесей нескольких соединений возможно применение и смешанных полярных и неполярных растворителей.

Одной из отличительных особенностей применения МОС для получения полупроводниковых соединений, в сравнении с использованием неорганических материалов, является то, что вопрос о чистоте исходных и конечных продуктов решается проще. Дело заключается в том, что процесс получения полупроводниковых материалов из МОС проводится, как правило, при более низкой температуре, чем в случае неорганических материалов, а это снижает опасность загрязнения получаемых соединений материалом применяемой аппаратуры. Избирательность же синтеза МОС, как было показано в разделе II, позволяет уже в процессе получения МОС избавиться от ряда нежелательных примесей.

Так же как и окислы металлов, полупроводниковые соединения из МОС могут быть получены разложением как в растворах, так и в паровой фазе. Условия проведения процесса разложения обуславливаются, в основном, тем, в какой форме требуется получить данное полупроводниковое соединение: в виде порошка, пленок, нанесенных на поверхность различных материалов, эпитаксиально выращенных слоев.

Чистые халькогениды металлов могут быть получены при действии сероводорода на МОС в растворе. Описан метод получения очень чистого сульфида кадмия при взаимодействии диметилкадмия с сероводородом в жидким пропане⁴⁶. Реакция протекает в две стадии:

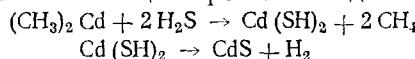


ТАБЛИЦА 5

Элемент или соединение	Исходное соединение	Способ и условия выделения	Содержание микропримесей в полученном элементе или соединении	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5
Al	Диизобутилалюминийгидрид Триизобутилалюминий Комплекс триизобутилалюминия с фтористым натрием	Пиролиз при 340° Пиролиз при 200° Электролиз на свинцовом аноде	Углерод менее $2 \cdot 10^{-2}$ Чистота 99,999 Высокая чистота	21 50 50
In	Комплексные соединения trimетилиндия	Электролиз	Cu $5 \cdot 10^{-5}$, Cd $2 \cdot 10^{-4}$, Tl $1,4 \cdot 10^{-5}$ вес. % Fe, Pb, Sn, Ag, Mg, Si, Ni не обнаружены	51,52
Ga	Триэтилгаллий	Электролиз	Pb $\leq 1 \cdot 10^{-4}$, Zn $4 \cdot 10^{-6}$, Cu $8 \cdot 10^{-6}$, вес. % Sn, Mn не обнаружены	51,52
Tl	Органические комплексные соли таллия	Электролиз	Al $9 \cdot 10^{-5}$, In $8 \cdot 10^{-4}$, Mg $3 \cdot 10^{-5}$ вес. % Ag, Cu, Fe, Si не обнаружены	51,52
Ge	Тетраалкильные соединения германия	Пиролиз при 400°	Углерод менее 0,1 %	53,54
Fe—Ni	Смесь карбонилов железа и никеля	Пиролиз при температуре ниже 200°	Углерод менее 0,001 %	55
Fe	Карбонил железа To же	Пиролиз с последующей обработкой в водороде Пиролиз при 200—300°	Ni $1 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ C $< 3 \cdot 10^{-3}$ C $1 \cdot 10^{-2}$ S, P, Cu, Mn Ni, Co, Cr. Mo, Zn, Si не обнаружены	7 39
Ru	Дициклопентадиенилрутений	Пиролиз при 595° в атмосфере водорода	Чистота Ru 99,99% Fe $1 \cdot 10^{-2}$, Pd $< 5 \cdot 10^{-3}$, Bi, Si в еще меньших количествах	56
W	Карбонил вольфрама	Пиролиз при 1000°	Углерод 0,02 вес. %	57
Cr	бис-Кумолхром бис-Этилбензолхром бис-Бензолхром	Пиролиз при 300—400° Пиролиз	Углерод менее 0,2 Al $6 \cdot 10^{-3}$, Fe $3 \cdot 10^{-3}$ Cu $6,1 \cdot 10^{-4}$, Mo $1,85 \cdot 10^{-4}$, Sn $6,9 \cdot 10^{-4}$, C $1,06 \cdot 10^{-1}$, O $2,04 \cdot 10^{-2}$, H $5,7 \cdot 10^{-6}$, N $2,16 \cdot 10^{-3}$, Al, Cd, Fe, Mg, Si не обнаружены	58 59 58
Mo	Карбонил молибдена	Пиролиз с последующей термообработкой в водороде	Углерод $1 \cdot 10^{-2} \%$	38

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Элемент или соединение	Исходное соединение	Способ и условия выделения	Содержание микропримесей в полученном элементе или соединении	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5
Mo	То же	Пиролиз в электрическом поле при 600—1200°	Углерод менее $1 \cdot 10^{-3}\%$	36
Ni	Карбонил никеля	Пиролиз в присутствии сероводорода при температуре до 100°	Углерод 0,01%	60,61
Ni	Карбонил никеля	Пиролиз с последующей обработкой в увлажненном водороде	Mg, Si, P, S $1 \cdot 10^{-3}$, Co, Zn $5 \cdot 10^{-4}$, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi, Al $3 \cdot 10^{-4}$, Fe $2 \cdot 10^{-2}$, С следы	62
Ga	Триизобутилгаллий	Пиролиз при 200°	Zn $< 1 \cdot 10^{-3}$, Ag $2 \cdot 10^{-4}$, Cu $4 \cdot 10^{-5}$, Al $1 \cdot 10^{-4}$, Ni $< 1 \cdot 10^{-3}$, Fe $< 1 \cdot 10^{-3}$, Cr $< 1 \cdot 10^{-3}$, Mg $4 \cdot 10^{-5}$, Mn $< 1 \cdot 10^{-4}$	5
SiO ₂	Тетраэтиксисилан	Гидролиз, прокаливание при 650—750°	Al $3 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$, Fe $2 \cdot 10^{-6}$, Mg $2 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$, Mn $1 \cdot 10^{-6} \dots 3 \cdot 10^{-6}$, Cu $2 \cdot 10^{-6} \dots 8 \cdot 10^{-7}$, Pb $\sim 5 \cdot 10^{-6}$, B $2 \cdot 10^{-6}$	17
HfO ₂	Тетраамилат гафния	Гидролиз, высушивание при 50°—24 часа, прокаливание при 250°—0,5 часа	99,995%	63
Al ₂ O ₃	Триизопропилат алюминия	Гидролиз	Cu $7 \cdot 10^{-5}$, Mg $4 \cdot 10^{-4}$	5,6
Ta ₂ O ₅	Пентаэтилат tantalа	Гидролиз	Ag $< 4 \cdot 10^{-4}$, Ti $< 3 \cdot 10^{-4}$, Fe $5 \cdot 10^{-4}$, Pb $< 1 \cdot 10^{-4}$, Mn $< 2 \cdot 10^{-5}$	5,6
Nb ₂ O ₅	Пентаэтилат ниobia	Гидролиз	Ag $< 1 \cdot 10^{-5}$, Fe $3 \cdot 10^{-4}$, Pb $< 2 \cdot 10^{-5}$, Mn $< 2 \cdot 10^{-4}$	5,6
BaTiO ₃	Изопропилат бария, тетратретамилат титана	Гидролиз	99,98%	44
HfTiO ₄	Тетраамилат гафния, тетраамилат титана	Гидролиз, сушка при 50°—12 час., прокаливание при 580°	99,95% Co $< 1 \cdot 10^{-3}$, Na $< 5 \cdot 10^{-3}$, Si $< 3 \cdot 10^{-3}$, Fe $< 3 \cdot 10^{-3}$	64
HfO ₂ Y ₂ O ₃	Тетраамилат гафния, трипропилат иттрия	Гидролиз, сушка в вакууме при 60° 12 час., прокаливание при 550° 0,5 час.	99,95%	65

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Элемент или соединение	Исходное соединение	Способ и условия выделения	Содержание микропримесей в полученном элементе или соединении	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5
GaAs	Триметилгаллий, арсин	Пиролиз	Si $8 \cdot 10^{-5}$, S $3 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$, Fe $6 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$, Cu $1 \cdot 10^{-5}$, Zn $4 \cdot 10^{-5}$, C $2 \cdot 10^{-3}$, Ni $1 \cdot 7 \cdot 10^{-5}$, O $2 \cdot 4 \cdot 10^{-3}$	10
CdS	Диметилкадмий, сероводород То же	Пиролиз Реакция в растворе	Полупроводниковая степень чистоты	47—49 46
Монокристаллический AlAs	Триметилалюминий	Термич. разлож. при 700° в среде арсина	Полупроводниковая степень чистоты	67
Монокристаллический AlP	То же	Термическое разложение при 700° в среде фосфина	То же	67
Монокристаллический GaP	Триэтилгаллий, триэтилфосфин	Совместное термическое разложение при 420° смеси триэтилгаллия и триэтилфосфина	»	68
То же	Триметилгаллий	Термическое разложение при 700° триметилгаллия в среде фосфина	»	9
AlN	Триметилалюминий	Разложение при 1200° триметилалюминия в среде аммиака	»	69
GaN	Триметилгаллий	Разложение при $925—975^{\circ}$ в среде аммиака	»	69
Fe ₂ O ₃	Карбонил железа	Окисление	Высокая чистота	7
Ge	Тетраэтилгерманий	Термическое разложение 820° в атмосфере аргона—водород	Полупроводниковая степень чистоты, углерод не обнаружен	66

Разложение гидросульфида кадмия происходит при температуре $-40 \div -50^{\circ}$. Последние следы сероводорода удаляются при нагревании в вакууме. Полученный продукт не содержит посторонних примесей металлов. Этот метод может быть использован для синтеза других бинарных соединений.

Метод получения чистых полупроводниковых материалов через МОС становится чрезвычайно перспективным, когда необходимо получить полупроводниковые вещества в виде требуемых материалов, в частности,

в виде эпитаксиально выращенных слоев. Разлагая в паровой фазе МОС в присутствии соответствующих гидридов при температуре, необходимой для образования монокристаллического слоя, можно получать эпитаксиально выращенные слои таких полупроводниковых соединений Δ , как $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^V$, твердых растворов на их основе и др.

Так, термическим разложением алкильных соединений галлия в присутствии арсина были получены эпитаксиальные структуры арсенида галлия^{9, 10}. Количество примесей в арсениде галлия находится на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ по таким примесям как Si, S, Fe, Cu, Zn. Обращает на себя внимание тот факт, что загрязнение углеродом слоев арсенида галлия, получаемого с применением МОС ($\sim 2, 10^{-3}\%$)¹⁰, такого же порядка, что и в случае использования хлорида мышьяка и галлия, и следовательно, не может быть объяснено переходом углерода из используемого МОС. Эпитаксиально выращенные структуры сульфида, селенида и теллурида кадмия и цинка полупроводниковой чистоты были получены термическим разложением в паровой фазе диметилкадмия и диэтилцинка в среде сероводорода, селеноводорода и диметилтитана^{17—19}.

Рассмотренные в настоящем разделе примеры получения особочистых веществ позволяют сделать вывод о том, что метод разложения МОС является перспективным для получения чистых элементов, окислов, полупроводниковых соединений, позволяет получать указанные соединения не только в чистом виде, но и в виде конкретных форм, позволяющих применять их в электронной технике. Безусловно следует ожидать быстрого развития этого метода уже в ближайшее время.

В табл. 5 приведены некоторые примеры получения веществ особой чистоты и условия их образования из МОС.

* * *

В заключение следует отметить, что большие возможности в получении разнообразных веществ высокой чистоты методом термического разложения МОС, в том числе и тугоплавких, в виде покрытий, пленок, монокристаллов: делают этот метод перспективным и можно ожидать его быстрого развития и широкого практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Девятых, Сб. Методы получения и анализа веществ особой чистоты, «Наука», М., 1970, стр. 5.
2. Б. Г. Грибов, Б. И. Козыркин, В. А. Федоров, В. А. Никольский, В. С. Соломатин, ДАН, **208**, 154 (1973).
3. С. А. Краус, Ф. Е. Тоандер, Proc. Natl. Acad. Sci., **19**, 292 (1933).
4. Е. О. Fischer, W. Hafner, Naturforsch., **10b**, 655 (1955).
5. Б. Г. Грибов, IV Всес. конф. по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Тезисы докладов, 57, Горький, 1972.
6. Б. И. Козыркин, Б. Г. Грибов, А. В. Кощенко, Там же. Тезисы докладов, 59, Горький, 1972.
7. В. А. Волков, В. Г. Сыркин, И. С. Толмасский, Карбонильное железо, «Металлургия», М., 1969, стр. 38, 144.
8. В. А. Умилин, Ю. Н. Циновой, Труды по химии и технологии, Горький, 1969, вып. 3, стр. 150.
9. N. M. Manasevit, W. J. Simpson, J. Electrochem. Soc., **116**, 1725 (1969).
10. Rai-Choudhury, J. Electrochem. Soc., **116**, 1745 (1969).
11. G. Huttner, E. O. Finscher, C. Elschnenbroich, J. Organomet. Chem., **3**, 330 (1965).
12. Ю. А. Сорокин, Г. Г. Петухов, ЖХХ, **35**, 2135 (1965).
13. В. А. Умилин, Б. Г. Грибов, Ю. Б. Зверев, Б. И. Козыркин, Г. Г. Девятых, см. 1, стр. 116.
14. Г. Г. Девятых, В. А. Умилин, Ю. Б. Зверев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1689.

15. Ю. А. Золотов, Б. Я. Спиваков, см. ¹, стр. 161.
16. Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков, Г. М. Патюков, А. М. Розен, Э. Ф. Коуба, А. В. Бугаева, Сб. Экстракция. Теория, применение, аппаратура, т. 2, Атомиздат, М., 1962, стр. 87.
17. Р. П. Ластовский, Б. Д. Степин, Г. З. Блюм, М. М. Шварц, С. М. Лашинкер, Хим. промышл., 1969, 447.
18. В. D. Nash, T. T. Sampson, F. E. Block, Rep. Invest. U. S. Bur. Mines RI, 7112, 1-19 (1968).
19. В. А. Федоров, В. А. Крутиков, Б. И. Козыркин, Б. Г. Грибов, Н. М. Кузьмин, Электронная техника, Материалы, 1972, вып. 7, 128.
20. К. Г. Кочетихина, Г. А. Домрачев, Г. А. Разуваев, ЖОХ, 39, 2048 (1969).
21. Алюминиорганические соединения, ИЛ, М., 1962, стр. 269.
22. M. G. Jacko, S. J. W. Price, Canad. J. Chem., 41, 1560 (1963).
23. Б. Г. Грибов, В. П. Румянцева, Н. Н. Травкин, А. С. Пашинкин, Б. И. Козыркин, Б. А. Саламатин, ДАН, 194, 580 (1970).
24. Б. Г. Грибов, В. П. Румянцева, Н. Н. Травкин, Б. И. Козыркин, Г. М. Габрина, Электронная техника, Материалы, 1971, вып. 3, 21.
25. Б. Г. Грибов, В. П. Румянцева, Н. Н. Травкин, Б. И. Козыркин, И. А. Срединская, Там же, 3, 114 (1971).
26. Б. А. Саламатин, С. А. Клинчикова, А. С. Пашинкин, Б. Г. Грибов, см. ¹, стр. 111.
27. J. J. Lander, L. H. Gehriger, Metals technology, 14, 1 (1947).
28. А. А. Розен, Укр. хим. ж., 26, 151 (1960).
29. Е. П. Нечипоренко, В. М. Криворучко, В. В. Сагалович, Неорганич. материалы 5, 1018 (1969).
30. Г. А. Разуваев, Г. А. Домрачев, Г. К. Кочетихина, В. А. Гончаров, ЖОХ, 40, 325 (1970).
31. Ам. пат. 3203827 (31.8.1965).
32. Ам. пат. 3372055 (5.3.1968).
33. Б. Г. Грибов, В. П. Румянцева, Н. Н. Травкин, Б. А. Саламатин, Электронная техника, Материалы, 1971, вып. 3, 114.
34. Г. А. Домрачев, Б. В. Мельников, К. К. Фукин, Г. А. Разуваев, ДАН, 184, 395 (1969).
35. Г. И. Степанов, А. А. Розен, Физика металлов и металловедение, 10, 659 (1960).
36. Е. Н. Нечипоренко, В. М. Криворучко, В. В. Сагалович, В. П. Подтыкан, Неорг. материалы, 5, 1025 (1969).
37. Ю. Х. Шаулов, А. С. Петров, А. А. Ойгенблек, Ю. И. Байков, В. Л. Волков, М. И. Кафыров, Электронная техника, Материалы, 1968, вып. 6, 166.
38. Н. И. Алешина, С. И. Хамермер, А. М. Вербловский, О. Д. Кричевская, Г. П. Лещинская, Порошковая металлургия, 75, 86 (1969).
39. Н. А. Белозерский, Карбонилы металлов, Металлургиздат, 1958.
40. K. Ziegler, H. G. Gellert, Angew. Chem., 67, 424, (1955).
41. Н. В. Суйковская, Химические методы получения тонких прозрачных пленок, «Химия», Л., 1971, стр. 44.
42. R. Schwarz, R. Huf, Ztschr. anorg. allgem. chem., 208, 65 (1932).
43. Ам. пат. 2570058 (2.10.1951).
44. K. S. Mazdiyashi, R. T. Dolloff, J. S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 52, 523 (1969).
45. А. И. Борисенко, Л. В. Николаева, Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия, «Наука», Л., 1970, стр. 25.
46. U. Hanschild, O. Gleimser, Naturwiss., 42, 624 (1955).
47. Н. М. Манасевич, W. J. Simpson, J. Electrochem. Soc., 117, 196 (1970).
48. Н. М. Манасевич, W. J. Simpson, Там же, 118, 644 (1971).
49. А. Н. Менцер, Б. Г. Грибов, А. С. Пашинкин, К. В. Зиновьев, ДАН, 204, 881 (1972).
50. L. F. Hatch, Petroleum Refiner, 39, 109 (1960).
51. R. Dötzler, Chem. Ing. Techn., 36, 616 (1964).
52. В. Н. Черняев, Л. Г. Новедская, Чистые металлы для полупроводниковой электроники, серия «Материалы», вып. 35 (104), «Электроника», М., 1969.
53. К. Г. Кочетихина, Г. А. Домрачев, Г. А. Разуваев, ЖОХ, 40, 1273 (1970).
54. Г. А. Разуваев, Г. А. Домрачев, Б. С. Каверин, К. Г. Кочетихина, Б. А. Нестеров, ДАН, 188, 607 (1969).
55. В. Г. Сыркин, Ю. Г. Кирьянов, Электронная техника, Ферритовая техника, 1968, вып. 1, 63.
56. D. E. Tegt, B. Paris, H. N. Krause, Inorg. Chem., 3, 1057 (1964).
57. В. Г. Сыркин, А. А. Уэльский, ЖПХ, 43, 788 (1970).

-
58. J. H. Oxley, M. F. Browning, N. D. Veigel, J. M. Blocher, мл., Ind., Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1, 102 (1962).
 59. А. А. Туманов, Н. С. Масленникова, Зав. лаб., 1969, 1439.
 60. Ам. пат. 2886468 (12.05.1959).
 61. Ам. пат. 2881094 (7.04.1959).
 62. А. М. Вербловский, А. Л. Ротинян, ЖПХ, 33, 102 (1960).
 63. K. S. Mazdiyasni, L. M. Brown, J. Am. Ceram. Soc., 53, 43 (1970).
 64. K. S. Mazdiyasni, L. M. Brown, Там же, 53, 585 (1970).
 65. L. M. Brown, K. S. Mazdiyasni, Там же, 53, 590 (1970).
 66. U. Cohen, Y. Avigal, M. Schieber, Int. Conf. Crystal Growth, Marseill-Luminy, 1971, Abstracts, 128.
 67. H. M. Manasevit, J. Electrochem. Soc., 118, 647 (1971).
 68. R. W. Thomas, Там же, 116, 1449 (1969).
 69. H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, W. J. Simpson, Там же, 118, 1864 (1971).
-