

Кинетика термического разложения алкильных производных элементов III и V групп

В.А.Яблоков, Н.В.Яблокова

Нижегородская государственная архитектурно-строительная академия

603600 Нижний Новгород, ул. Ильинская, 65, факс (831–2)34–0201

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского

603600 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп.5, факс (831–2)35–6480

Обобщены результаты кинетических исследований термического разложения алкильных производных элементов III и V групп Периодической системы, которые используются для получения полупроводниковых эпитаксиальных структур. Проанализированы пути их превращений в газовой фазе и на поверхности эпитаксиальных слоев, а также факторы, влияющие на направление распада. Показана возможность образования комплексов между элементоорганическими компонентами смеси в процессе их совместного пиролиза.

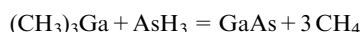
Библиография — 128 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1017
II. Кинетика термораспада алкильных производных элементов III группы	1018
III. Кинетика термораспада алкильных производных элементов V группы	1022
IV. Совместное разложение элементоорганических соединений и гидридов элементов III и V групп в газовой фазе и в условиях получения эпитаксиальных слоев	1025
V. Заключение	1029

I. Введение

При создании эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов в качестве источника металла используются металлоорганические соединения (МОС) и гидриды.^{1–3} Разложение МОС и гидридов на поверхности, известное как МОС-гидридный метод, или Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)-, или Metal Organic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE)-метод, безусловно, является эффективным технологическим процессом, который позволяет осуществлять селективное выращивание эпитаксиальных слоев нужного состава и толщины с необходимым комплексом свойств.^{4,5} Первый, кто предложил использовать реакцию триметилгаллия с арсином для получения эпитаксиальных слоев арсенида галлия, был Манасевит.^{6,7} Эту реакцию суммарно можно записать следующим образом:



В.А.Яблоков. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии Нижегородской государственной архитектурно-строительной академии. Область научных интересов: физическая химия металлоорганических соединений, механизмы реакций термораспада, окисления и перегруппировок.

Н.В.Яблокова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ химии Нижегородского государственного университета. Область научных интересов: кинетика и механизмы реакций термораспада и перегруппировок металлоорганических пероксидов.

В последующих работах^{8,9} этот метод был использован для выращивания пленок из элементоорганических соединений (ЭОС) III–V групп Периодической системы. Так, были получены пленки GaP из $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и PH_3 , GaAsP из $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, PH_3 и AsH_3 , GaAsSb из $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, SbH_3 и AsH_3 и т.д. Подобным образом на основе алкилпроизводных элементов III группы и гидридов азота, фосфора, мышьяка и сурьмы были выращены пленки AlAs, GaN, AlN, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, InAs, GaInAs, InAsP, InP и т.п.^{8,9}

Вначале авторов интересовали исключительно технологические проблемы, связанные с конструкцией реакторов, поведением газа-носителя, подбором нужных веществ, обсуждались проблемы массопереноса, аспекты гидродинамики.^{9–11} В настоящее время серьезное внимание обращается на фундаментальные основы этих технологических процессов: механизмы химических реакций, протекающих в газовой фазе и на поверхности.^{12–14} Шоу в своем обзоре⁵ выделяет следующие стадии в MOCVD-процессе: 1) доставка реагентов в зону роста пленки, 2) диффузия реагентов к поверхности подложки, 3) адсорбция реагентов на поверхности, 4) поверхностные процессы, включающие химические реакции, поверхностную диффузию, связывание осаждаемого материала с подложкой, 5) десорбция газообразных продуктов химической реакции, 6) диффузионный перенос продуктов в поток газа-носителя, 7) удаление продуктов реакции из зоны роста.

Стадии 3–5 определяют, как правило, скорость процесса осаждения и его основные физико-химические характеристики. В цепочке проблем — синтез, очистка, стабилизация ЭОС, кинетика, термодинамика, массоперенос ЭОС, конструкционные особенности реакторов для выращивания эпитаксиальных слоев — каждая имеет самостоятельное

значение. Однако признается, что сдерживающим фактором в развитии химического газофазного осаждения являются прежде всего трудности в понимании механизма процесса пиролиза ЭОС.^{12–14}

В настоящем обзоре основное внимание сосредоточено на рассмотрении механизма и скорости реакций термораспада ЭОС III и V групп в газовой фазе и в реальных условиях роста пленок в результате химического осаждения из газовой фазы. Изучение кинетических закономерностей термораспада указанных классов соединений представляет теоретический интерес для развития химии ЭОС и обеспечивает решение технологических задач получения полупроводниковых материалов типа A^{III}B^V.

Пиролиз ЭОС до элемента и углеводородов относится к сложным химическим процессам. Многостадийность гомолитических реакций отрыва алкильных радикалов от исходного и промежуточных ЭОС сочетается с молекулярными реакциями распада (β-элиминирование). Гомогенные и гетерогенные стадии по-разному проявляются в реакциях пиролиза. Вследствие двоякого действия стенки, связанного с зарождением и гибелью активных центров на поверхности, возможны случаи, когда, несмотря на наличие гетерогенных стадий, скорость брутто-процесса не зависит от отношения поверхности стенок (*S*) к объему (*V*) реактора.

Гомогенно-гетерогенный характер пиролиза ЭОС и участие этих соединений в радикальных и молекулярных последовательно-параллельных элементарных реакциях — главная причина невозможности установления химического механизма, который соответствует экспериментально установленному макрокинетическому закону. Тем не менее знание макрокинетических законов позволяет решить ряд общих и частных задач, и в первую очередь проверить правильность предположений о механизме реакций. Постулируемый механизм проверяется сопоставлением экспериментального и теоретического кинетических законов. Расхождение эксперимента с теорией служит верным признаком ошибочности предполагаемого механизма. В то же время согласованность теории и эксперимента не является достаточным основанием для принятия постулируемого механизма.

Кроме того, знание макрокинетики позволяет выделить некоторые особенности изучаемой реакции. Так, дробный порядок по концентрации ЭОС и независимость скорости реакции от концентрации одного из реагирующих веществ дают надежную информацию об участии в реакции свободных радикалов и роли реагирующих веществ в лимитирующей стадии процесса. Сюда же следует отнести определение фактора гетерогенности (*S/V*) процесса. Зависимость скорости брутто-реакции от изменения *S/V* указывает на значительный вклад процесса десорбции (пятая стадия) и реакций на поверхности раздела фаз.

Кинетических измерений пиролиза ЭОС III и V групп достаточно много, однако часто они носят противоречивый характер. Систематизация и выявление общих закономерностей изменения реакционной способности индивидуальных ЭОС и их смесей в газообразном состоянии и в условиях роста эпитаксиальных слоев позволит подобрать ключи к управлению этими процессами.

II. Кинетика термораспада алкильных производных элементов III группы

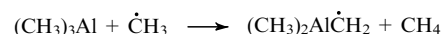
Вероятно, наиболее «загадочными» ЭОС среди элементов III группы являются алюминийорганические соединения и прежде всего (CH₃)₃Al. Формальная кинетика его термораспада впервые изучена в работе¹⁵. В интервале температур 570–610 К скорость термораспада (CH₃)₃Al описывается уравнением реакции 3/2 порядка. Значение константы скорости можно представить как

$$k = 8.1 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{188.3}{RT}\right).$$

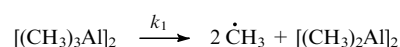
Константа скорости не зависит от начального давления газообразного (CH₃)₃Al в интервале давлений (0.2–1.14) · 10⁴ Па. Изменение *S/V* практически не влияет на величину *k*. Основным газообразным продуктом реакции является метан (91–98 об. %). В присутствии водорода энергия активации (здесь и далее *E*, кДж · моль^{–1}) реакции разложения (CH₃)₃Al понижается от 188.3 до 127.6 кДж · моль^{–1}. При этом уменьшаются численные значения констант скорости реакций при сохранении порядка реакции 3/2.

В более поздних работах^{12, 16} сообщается, что пиролиз (CH₃)₃Al имеет первый порядок по алюминийорганическому соединению.

Реакцию проводили в атмосфере водорода (10⁵ Па), когда парциальное давление (CH₃)₃Al составляло ~200 Па. Давление было достаточно низким, чтобы практически исключить индуцированное разложение ЭОС.



Отличительной особенностью пиролиза (CH₃)₃Al при 200 Па является существование «высокотемпературной» (450–550 К)¹² и «низкотемпературной» (290–320 К)¹⁶ областей реакции. Им соответствуют энергии активации пиролиза 158.6 и 37.6 кДж · моль^{–1} соответственно. В обобщенном виде «низкотемпературный» пиролиз рассматривают как систему последовательно-параллельных реакций, где первичной стадией является термораспад димера триметилалюминия.¹⁶

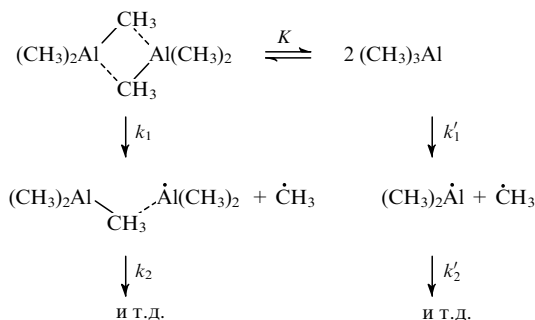


Объяснить низкую энергию активации «низкотемпературного» пиролиза¹⁶ можно тем, что мостиковые метильные группы димерного соединения имеют менее прочную связь с атомом алюминия по сравнению со связями в мономерной молекуле, которая оценивается, согласно данным работы¹⁷, в 278 ± 4 кДж · моль^{–1}. Известно,¹⁸ что концентрация димерного триметилалюминия при 290–425 К превосходит или соизмерима с концентрацией мономера и поэтому димеры могут играть существенную роль в «низкотемпературной» макрокинетики. Но это не единственный вариант объяснения особенностей «низкотемпературного» пиролиза. Исследования кинетики разложения триметилалюминия на горячих твердых поверхностях меди и алюминия при 295–880 К показали, что в ходе реакции в основном образуются метильные радикалы.¹⁹ Энергия генерирования метильных радикалов при взаимодействии (CH₃)₃Al с поверхностью алюминия составляет 46 ± 8 кДж · моль^{–1}. Эта величина в пределах ошибки измерения совпадает с энергией активации (37.6 кДж · моль^{–1}) «низкотемпературного» пиролиза, приведенной в работе¹⁶. Вполне вероятно, что при 290–425 К источником метильных радикалов может выступать димерный триметилалюминий, распадающийся гетерогенно на поверхности раздела фаз.

По мере увеличения температуры доля димеров триметилалюминия уменьшается в результате диссоциации. Поэтому для широкого диапазона температур следует учитывать вклад в брутто-процесс как димерной, так и мономерной форм (схема 1).

Роль каждого из конкурирующих направлений пиролиза определяется двумя зависящими от температуры факторами: смещением равновесия димер ⇌ мономер (*K*) и изменением констант скорости отрыва метильных групп от димера (*k*₁) и мономера (*k*₁'). Чем выше температура реакции, тем выше энергия активации пиролиза (CH₃)₃Al.

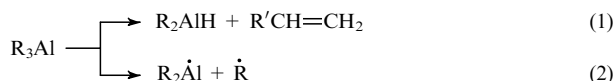
Схема 1



<i>T</i> , К	<i>E</i> , кДж·моль ⁻¹	Ссылки
290–450	37.6	16
450–565	158.6	12
570–610	188.3	15

Такой характер изменения *E* согласуется с представлением о конкурирующих реакциях, идущих с константами скорости *k_i* и *k'_i*, где *i* = 1, 2 (см. схему 1).

С ростом температуры повышается концентрация мономера. Константа скорости распада мономера (*k'₁*), возрастает с увеличением температуры быстрее, чем константа скорости распада димера *k₁*. В идеальном случае, повышая температуру, можно добиться полного превращения димеров в мономеры. Если лимитирующей стадией является отрыв первого метильного радикала от молекулы (CH₃)₃Al, то значение *E* при температурах выше 600 К должно приближаться к значению средней энергии диссоциации связи *D*_{Al–CH₃} = 278 кДж·моль⁻¹. Увеличение длины углеводородного радикала практически исключает вероятность существования димерной формы алюминийорганического соединения в газовой фазе.^{18, 20} При этом изменяется характер продуктов пиролиза. Возрастает доля молекулярной реакции β-элиминирования. С увеличением длины углеводородного радикала *R* понижается термическая стабильность алюминийорганических соединений.

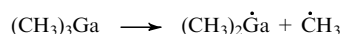


Например, скорость газофазного разложения (C₂H₅)₃Al (*P*₀ = 6.7·10³ Па, *T* = 435–465 К) значительно выше скорости разложения (CH₃)₃Al.²¹ Температурная зависимость эффективной константы скорости брутто-процесса разложения (C₂H₅)₃Al выражается уравнением²¹

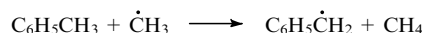
$$k = 10^{8.2} \exp\left(-\frac{121.3}{RT}\right).$$

Косвенным указанием на достижение некоторого предельного значения константы скорости газофазного разложения алюминийорганических соединений R₃Al при переходе от R = C₂H₅ к R = *n*-C₈H₁₇ служат данные по жидкофазному термическому разложению R₃Al.²² Для (*n*-C₄H₉)₃Al и (*n*-C₈H₁₇)₃Al константы скорости жидкофазного термического разложения отличаются незначительно (1.5·10⁻⁴ и 1.7·10⁻⁴, с⁻¹ соответственно).

Термораспад газообразных алкильных соединений галлия R₃Ga (R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉) подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка.^{13, 14, 23–32} Наибольшую термическую стабильность проявляет триметилгаллий, для которого характерен гомолиз связи Ga–C с достаточно легким отрывом двух метильных групп.^{23, 26, 28} Лимитирующей стадией процесса является отрыв первой метильной группы.

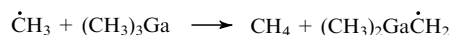
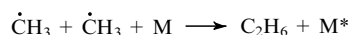


Дальнейшая судьба метильных радикалов зависит от состава газовой фазы. В токе толуола наблюдается реакция



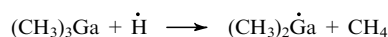
Образующийся дибензил подтверждает радикальный механизм распада (CH₃)₃Ga в атмосфере толуола.²³

Данные масс-спектрометрического анализа газовой фазы¹⁴ подтверждают следующие реакции метильных радикалов:



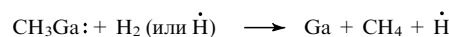
M — стенка реактора или любая молекула

В токе водорода распад идет быстрее, чем в токе гелия, что приводит к мысли о возможности протекания реакции



При температуре ниже 720 К образуется полимер (GaCH₃)_{*n*} (см.²⁶), который при температуре выше 770 К распадается с выделением металлического галлия.

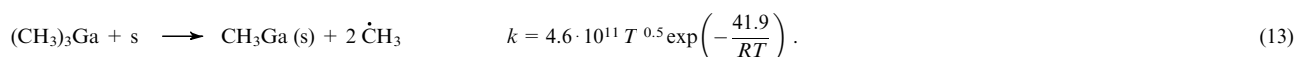
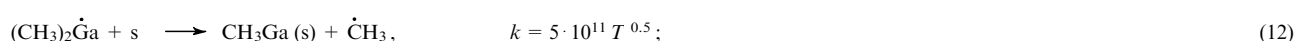
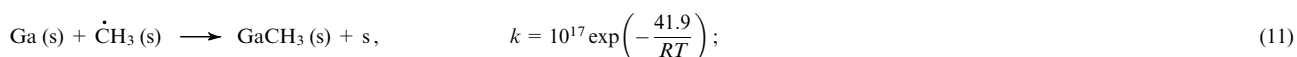
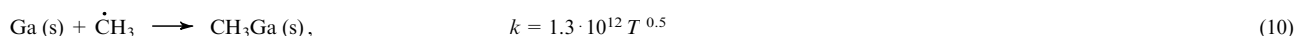
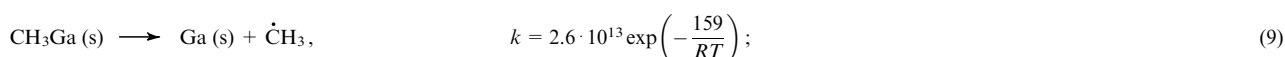
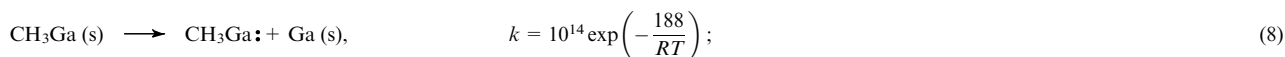
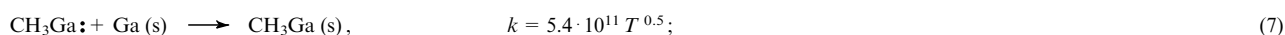
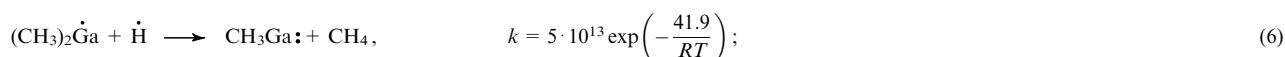
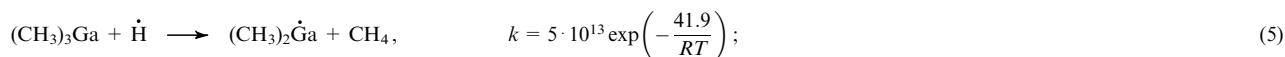
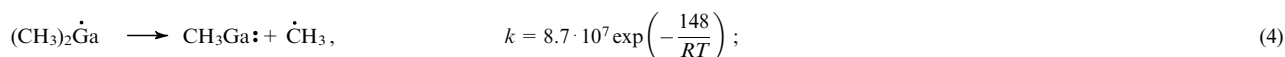
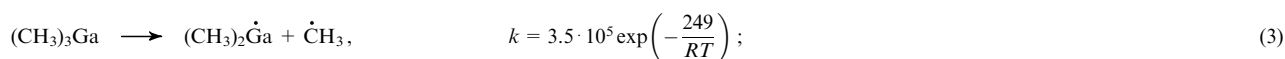
Можно согласиться с утверждением, что водород понижает энергию активации отрыва последнего метильного радикала на конечной стадии пиролиза.¹³ Диссоциация связи в монометилгаллии требует энергии примерно 343 кДж·моль⁻¹ (см.³³). Суммарная энергия активации разложения (CH₃)₃Ga в токе водорода, по данным различных авторов,^{25, 26} лежит в пределах 184–260 кДж·моль⁻¹. Поэтому заключительная стадия разложения (CH₃)₃Ga в газовой фазе должна представлять собой энергетически выгодную реакцию.³⁴



Попытка обнаружить методом ИК-спектроскопии присутствие атомов Ga при разложении (CH₃)₃Ga в паровой фазе не увенчалась успехом.³⁵ Во всяком случае катализируемые поверхностью или протекающие на поверхности реакции пиролиза не лимитируют скорость процесса,^{26, 36} так как увеличение размеров поверхности не ускоряет пиролиз (CH₃)₃Ga.

Гомогенно-гетерогенный механизм разложения (CH₃)₃Ga, детально рассмотренный в работе³⁶, предложен на основании исследований по разложению этого соединения в условиях получения эпитаксиальных слоев MOCVD-методом,^{23, 28–30} а модельный механизм — на основании данных по пиролизу (CH₃)₃Ga при разных температурах, участия H₂ в процессах разложения и образования продуктов распада в газовой фазе и на поверхности GaAs. Установлено, что при газофазном распаде (CH₃)₃Ga в токе водорода галлиевые гидриды [H_{*x*}Ga(CH₃)_{3–*x*}], особенно в условиях роста пленок GaAs, не образуются. Отсутствие диссоциации (CH₃)₃Ga в газовой фазе до металлического Ga подтверждают спектральные данные, согласно которым концентрация атомов Ga в газовой фазе на несколько порядков ниже, чем концентрация промежуточных частиц CH₃Ga·. Спектроскопические исследования^{37, 38} позволили детально рассмотреть поверхностные реакции (CH₃)₃Ga, которые включают диссоциацию (CH₃)₃Ga и промежуточных частиц (CH₃)₂Ga· и CH₃Ga· на адсорбционных центрах поверхности (s).³⁶ Для каждой из приведенных ниже реакций оценены активационные параметры, что позволяет прогнозировать их протекание в реальном MOCVD-процессе (схема 2).

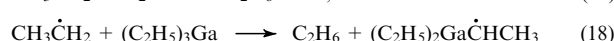
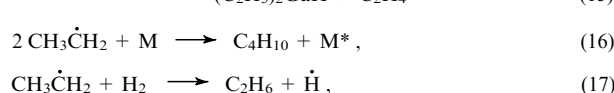
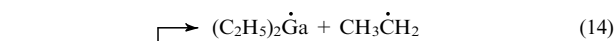
Схема 2



Реакции (3)–(6) протекают в газовой фазе, а реакции (7)–(13) — на поверхности, величина E приведена в кДж·моль^{−1}, k — в (моль·см^{−3})^{1− n} ·с^{−1}, где n — порядок реакции.

Эпитаксиальные слои GaAs выращены МOCVD-методом на основе (CH₃)₃Ga и металлического мышьяка при применении водорода как газа-носителя.³⁹ Молекулы метана получают в этом процессе по двум направлениям: прямое газозное взаимодействие двух метильных радикалов (см. ниже уравнение (44)), образующихся при распаде (CH₃)₃Ga и реакция радикала ·CH₃ с газом-носителем. Энергии активации этих процессов оценены в 23 и 39 кДж·моль^{−1} соответственно.

Реакция отрыва алкильных радикалов, присущая (CH₃)₃Ga, характерна и для (C₂H₅)₃Ga, с той лишь разницей, что у последнего параллельно идет β-элиминирование. Вероятный механизм разложения (C₂H₅)₃Ga, изученный масс-спектрометрическим методом в токе He и H₂ (см.¹⁴), может быть представлен реакциями

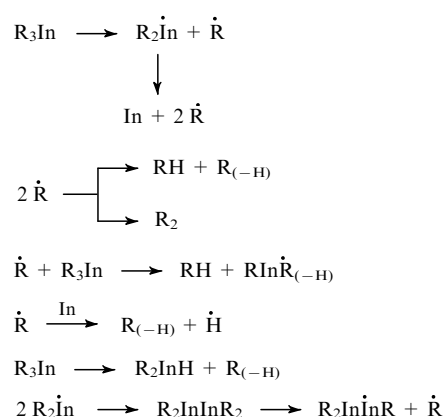


M — стенка реактора или любая молекула

Реакция рекомбинации радикалов (16) идет практически с нулевой энергией активации. Реакция (17) имеет энергию активации 55 кДж·моль^{−1} (см.⁴⁰). С ростом температуры доля этилена в продуктах реакции увеличивается, и выше 600 К элиминирование (15) становится основным путем.

Квантово-механические расчеты⁴¹ доказывают энергетическую выгодность реакции β-элиминирования для (C₂H₅)₃Ga по сравнению с гомолизом связи Ga—C, что согласуется с результатами экспериментальных измерений при температурах выше 600 К.

Кинетика пиролиза алкильных производных индия R₃In, где R = C₂H₅, *n*-C₄H₉, *n*-C₅H₁₁, *n*-C₆H₁₃, изучена в работах^{42–45}. Анализ литературных данных позволяет заключить, что пиролиз алкильных производных индия в газовой фазе в диапазоне температур 473–780 К описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Кажущаяся энергия активации процесса падает при переходе от метильного (197.5 кДж·моль^{−1}) к гексилному (63.2 кДж·моль^{−1}) производному. Установлено, что пиролиз триалкилиндия является сложным гомогенно-гетерогенным процессом, который протекает параллельно по радикальному и олефиново-гидридному механизмам, причем доминирующими являются радикальные пути превращения. Формальная схема процесса выглядит следующим образом:



Масс-спектрометрическим методом⁴⁵ детально изучен пиролиз (CH₃)₃In при атмосферном давлении в токе гелия или водорода (дейтерия). Константа скорости пиролиза (CH₃)₃In в токе гелия сравнима с опубликованными ранее константами скорости, полученными в присутствии ловушки радикала (толуола).⁴⁴

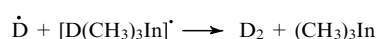
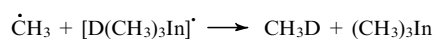
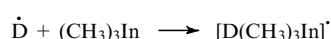
$$\lg k = 17.9 - \frac{226}{2.3RT}.$$

Триметилиндий в токе гелия разлагается преимущественно гомолитически и не подвергается радикальной атаке со стороны метильных радикалов. Пиролиз слегка ускоряется в потоке H_2 или D_2 .

$$\lg k = 13.4 - \frac{167}{2.3RT} \quad (\text{в токе } D_2),$$

$$\lg k = 15.0 - \frac{178}{2.3RT} \quad (\text{в токе } H_2).$$

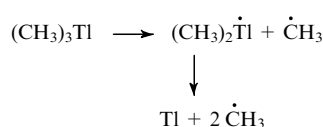
Основными продуктами пиролиза являются CH_3D и C_2H_6 в токе D_2 и CH_4 и C_2H_6 в токе H_2 . Отношение CH_3D/C_2H_6 монотонно уменьшается с повышением температуры. При изучении механизма разложения $(CH_3)_3In$ в токе D_2 авторы работы⁴⁵ использовали прием моделирования. Предполагается, что вначале образуется гипервалентное короткоживущее промежуточное соединение $[D(CH_3)_3In]^*$.



Такая модель объясняет увеличение скорости пиролиза $(CH_3)_3In$ в атмосфере D_2 . Аналогичный механизм разложения наблюдается и в атмосфере H_2 .

Исследованы новые металлоорганические источники металлического индия — $C_2H_5(CH_3)_2In$ и $(CH_3)_2N(CH_2)_3In(CH_3)_2$ — потенциальные заменители $(CH_3)_3In$.^{46, 47} В противоположность $(CH_3)_3In$ эти соединения при комнатной температуре представляют собой жидкости, имеющие относительно высокую упругость пара. Особенно хорошо использовать их в комбинации с $t-C_4H_9PH_2$ для получения пленок InP высокого качества. Очень эффективен в процессе металлоорганической газовой эпитаксии также $(C_2H_5)_2InCl$, который распадаясь, превращается в $InCl$. При применении PH_3 и $t-C_4H_9PH_2$ внедрение P происходит в процессе роста пленок InP .

Пиролиз $(CH_3)_3Tl$ был изучен в проточной системе в токе толуола в интервале температур 452–536 К.⁴⁸ Найденные в продуктах реакции CH_4 , C_2H_6 , $C_6H_5C_2H_5$ образуются из оторвавшегося от $(CH_3)_3Tl$ метильного радикала.



Кажущаяся энергия активации $152.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответствует энергии разрыва связи $Tl-C$ (см.⁴⁸).

Кинетические параметры термораспада алкильных производных элементов III группы представлены в табл. 1. В оценке эффективных констант скорости брутто-реакций нет единства. Величины k по данным разных авторов существенно различаются для одного и того же соединения. Особого внимания заслуживают работы Прайса с сотр.^{23, 44, 48, 49}, в которых изучена термическая стабильность $(CH_3)_3E$ ($E = Ga, In, Tl$) в сопоставимых условиях. Реакционная способность таких ЭОС увеличивается в ряду $(CH_3)_3Ga < (CH_3)_3In < (CH_3)_3Tl$. Из этого ряда «выпадает» $(CH_3)_3Al$, для которого характерны относительно невысокие значения энергии активации^{12, 15, 16} и низкая термическая стабильность, согласующиеся с представлениями об участии димерной формы в кинетике процесса.

Пока остаются невыясненными причины изменения реакционной способности соединений R_3Ga в ряду $CH_3 < C_2H_5 < n-C_4H_9 < n-C_3H_7$ (см.^{13, 24, 49}), а R_3In в ряду $CH_3 < n-C_4H_9 < C_2H_5 \sim n-C_5H_{11} \ll n-C_6H_{13}$ (см.^{43, 44}).

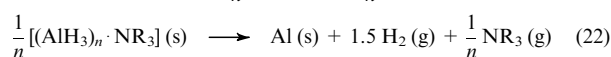
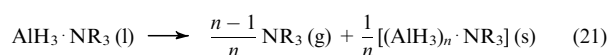
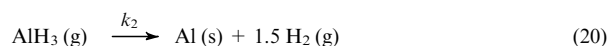
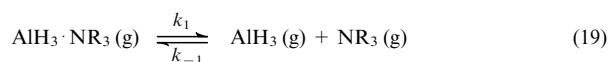
Сравнительно недавно^{50–54, 55} было показано, что высококачественные тонкие пленки алюминия и галлия могут быть получены при использовании в качестве металлоорганических источников комплексов гидридов алюминия и галлия с третичными аминами $EH_3 \cdot NR_3$, где $E = Al, Ga$; $R = CH_3, C_2H_5$ (см.⁵⁵). Такие аддукты не содержат связи $E-C$, менее горючи и токсичны, чем соединения ER_3 , и имеют достаточную упругость пара, чтобы их можно было использовать в MOCVD-процессах при относительно низких температурах.

Таблица 1. Параметры термического разложения алкильных производных элементов III группы

Соединение	T, K	$\ln k_0$	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Условия проведения эксперимента	Ссылки
$(CH_3)_3Al$	571–607	36.63	188.3	Статическая система	15
$(C_2H_5)_3Al$	435–465	18.88	121.3	То же	21
$(CH_3)_3Ga$	686–983	35.7	249	Проточная система, атмосфера толуола	23
	683–703	29.3	184	Проточная система, атмосфера водорода	25
$(C_2H_5)_3Ga$	610–749	36.1	197.5	Проточная система, атмосфера толуола	49
	543–1023	18.2	95	Проточная система, атмосфера водорода	24
	573–653	11.3	95.8	Статическая система	27
$(n-C_3H_7)_3Ga$	473–553	13.1	76.5	То же	27
$(n-C_4H_9)_3Ga$	473–553	5.8	49.8	»	27
$(CH_3)_3In$	550–781	36.2	197.5	Проточная система, атмосфера толуола	44
$(C_2H_5)_3In$	453–523	28.3	144	Статическая система	42
$(n-C_4H_9)_3In$	473–553	17.7	110.8	То же	43
$(n-C_5H_{11})_3In$	473–553	14.5	86.2	»	43
$(n-C_6H_{13})_3In$	473–553	13.8	63.2	»	43
$(CH_3)_3Tl$	452–536	34.7	152.3	Проточная система, атмосфера толуола	48

Примечание. Приведены параметры уравнения Аррениуса, которые соответствуют константе скорости первого порядка, за исключением $(CH_3)_3Al$, для которого порядок реакции $3/2$ и k имеет размерность $\text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{л}^{-0.5}$.

Термораспад комплексов $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, был изучен в работе ⁵⁶. Разложение в газовой фазе приводит к образованию водорода, металлического алюминия и соответствующего амина. В конденсированной фазе термораспад в интервале температур 353–393 К сопровождается образованием амина и сольватированной полимерной формы гидроксида алюминия. Схема разложения выглядит следующим образом:



Индексы г, л и с соответствуют газовой, жидкой и твердой фазам.

Были получены следующие выражения для k_1 и k_2 (с^{-1}):

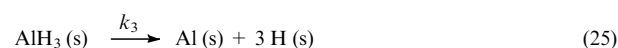
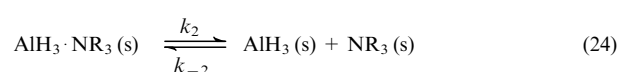
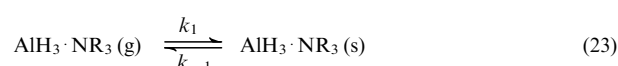
$$k_1 = 1.6 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{117.2}{RT}\right) \quad (\text{для } \text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3),$$

$$k_1 = 5.3 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{113}{RT}\right) \quad (\text{для } \text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3),$$

$$k_2 = 4.2 \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{175.8}{RT}\right).$$

Энтальпия реакции (19) составляет 113 ± 4 кДж·моль⁻¹, что практически совпадает с энергией активации этого процесса, и близка к энергии разрыва связи Al–N. Константа скорости k_2 является эффективной константой распада AlH_3 в газовой фазе.

Исследован механизм роста тонкой пленки алюминия на кристаллической поверхности алюминия (111) путем разложения комплекса алана с триметиламином ⁵² и триэтилмином. ⁵⁷ Процесс, протекающий на поверхности, представлен в упрощенном виде следующими реакциями:



Показано, ⁵² что для системы триметиламин–алан стадией, определяющей скорость осаждения пленки алюминия, является реакция (24) — разрыв связи Al–N в комплексе, адсорбированном на поверхности, а для системы триэтилмин–алан лимитирующей стадией роста пленки является реакция (27) — десорбции атомов водорода с поверхности. ⁵⁷ Для $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ энергия активации разрыва связи на поверхности оценивается в 65–80 кДж·моль⁻¹, что меньше энергии активации десорбции водорода с поверхности. При 310 К и выше получены эпитаксиальные слои алюминия, не содержащие примеси углерода. ^{52, 57}

Комплексы алана с третичными аминами, такие как $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ и $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$, являются жидкостями при комнатной температуре, но термостабильность их уменьшается с увеличением объема заместителей в амине. Наиболее стабильным из жидких комплексов аланов является диметилэтиламинный, ⁵⁴ который был использован для получения высокочистого алюминия при создании лазеров. Полагают, что разложение аддукта происходит по реакциям (23)–(27). ⁵⁴

Комплексные соединения галлия $\text{H}_3\text{Ga} \cdot \text{NR}_3$ практически не используются при получении эпитаксиальных слоев, так как, например, $\text{H}_3\text{Ga} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ нестабилен и разлагается уже при комнатной температуре. Описан более стабильный аддукт $\text{H}_3\text{Ga} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$, который в комбинации с AlH_3 и $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsH}_2$ применили для получения гетероструктур $(\text{AlGa})\text{As}/\text{GaAs}$. ⁵⁸

Аддукт $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ был синтезирован с хорошим выходом и достаточной степенью чистоты из металлического индия, NMe_3 и иодистого метила в присутствии магния и диэтилового эфира. ⁵⁹ Определена упругость пара аддукта: $7.42 \cdot 10^6$ Па при 323 К, $0.97 \cdot 10^6$ Па при 293 К. Для сравнения упругость пара $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ при 293 К составляет $1.41 \cdot 10^6$ Па. Комплекс $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ и PH_3 были использованы при получении пленок InP.

III. Кинетика термораспада алкильных производных элементов V группы

Скорость термического разложения газообразных алкильных производных элементов V группы описывается уравнением реакции первого порядка независимо от природы гетероатома или алкильной группы R в R_3E^V , где $\text{E}^V = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$ (табл. 2).

Кинетические параметры термораспада $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ в работах ^{60–62} приведены в динамических и статических условиях. Разложение в закрытом кварцевом реакторе ⁶⁰ при 673–733 К приводит к образованию метана (~90 об.%), этана (4%), этилена (2.5%), водорода (1%) и высших углеводородов. Примерно такое же соотношение газообразных продуктов наблюдается в проточном реакторе. ⁶¹ Твердая фаза представляет собой на 98.4% металлический мышьяк. Увеличение длины углеводородной группы уменьшает термическую стабильность алкиларсинов. ^{62, 63} Реакционная способность триалкиларсинов возрастает в ряду: $(\text{CH}_3)_3\text{As} < (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As} < (n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{As}$. Так, при 679 К константы скорости разложения для триметил-, триэтил- и три-*n*-пропиларсина равны $9 \cdot 10^{-5}$, $193 \cdot 10^{-5}$ и $257 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Состав газообразных продуктов указывает на возрастание доли β-элиминирования в брутто-процессе при переходе от этильного к пропильному производному.

Систематические исследования влияния центрального гетероатома на скорость термического разложения метильных ^{61, 64–66} и этильных ^{62, 67–70} производных элементов V группы показали, что для $(\text{CH}_3)_3\text{E}^V$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{E}^V$ реакционная способность возрастает от фосфора к висмуту: $\text{P} < \text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$.

Если для этильных производных элементов V группы сравнивать температуры, при которых их эффективные константы скорости пиролиза одинаковы и равны 10^{-5} с^{-1} , то для $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ это будет 653 К, а для $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$ существенно более низкая температура 433 К. ^{67, 69–71}

Состав продуктов разложения (табл. 3) указывает на радикальный механизм распада $(\text{CH}_3)_3\text{E}^V$ и конкурирующие реакции радикального и молекулярного превращения соответствующих этильных производных $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{E}^V$. Непредельные соединения образуются по реакциям β-элиминирования, а также в результате диспропорционирования алкильных радикалов.

Таблица 2. Кинетические параметры разложения алкильных производных элементов V группы

Соединение	T, K	ln k ₀	E, кДж · моль ⁻¹	Условия проведения эксперимента	Ссылки
(C ₂ H ₅) ₃ P	693–753	34.7	251.8	Статическая система	69, 70
	850–1050	36.8	263.6	Проточная система	71
(CH ₃) ₃ As	673–733	29.4	228.4	Статическая система	60
	764–858	36.4	262.8	Проточная система, атмосфера толуола	61
	687–736	33.1	240	Статическая система	62
(C ₂ H ₅) ₃ As	653–693	31.1	210.8	То же	62, 67
	650–690	29.9	167.3	»	64
(n-C ₃ H ₇) ₃ As	661–693	30.2	204	»	63
(CH ₃) ₃ Sb	705–767	35.2	233.8	Проточная система, атмосфера толуола	65
(C ₂ H ₅) ₃ Sb	578–613	31.1	189.5	Статическая система	67
(CH ₃) ₃ Bi	655–680	32.2	184	Проточная система, атмосфера толуола	66
(C ₂ H ₅) ₃ Bi	465–497	19.6	110.8	Статическая система	67

Последовательно-параллельные реакции термического разложения этильных производных элементов V группы в обобщенном виде могут быть представлены следующим образом (схема 3):

Схема 3

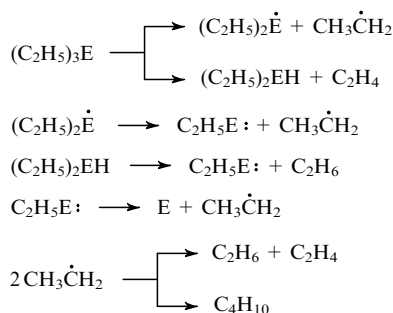


Схема разложения построена на основании анализа состава стабильных газообразных продуктов и не предусматривает, например, последовательное превращение (C₂H₅)₃E^V в E^VN₃ в силу того, что в продуктах при достаточно низких температурах не обнаруживается молекулярный водород, образование которого следовало ожидать при пиролизе E^VN₃. При высоких температурах возрастает роль вторичных процессов, связанных с превращением этильных радикалов. Этим обусловлено наличие в продуктах термораспада (C₂H₅)₃As и (C₂H₅)₃Sb метана и высших углеводородов.⁷²

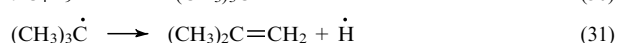
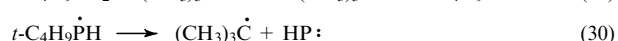
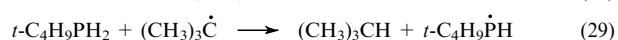
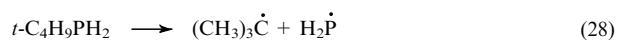
Масс-спектрометрическим методом детально изучены радикальные реакции при пиролизе (C₂H₅)₃As и (C₂H₅)₂AsH в токе водорода и дейтерия.⁷³ В качестве источника этильных радикалов использовался тетраэтилгидразин. Этильные радикалы ускоряли пиролиз (C₂H₅)₂AsH, но не влияли на пиролиз (C₂H₅)₃As. Изотопный анализ продуктов реакции

показал, что β-элиминирование практически не происходит при пиролизе этих соединений в условиях данного эксперимента, и радикальные реакции являются доминирующими. Методом компьютерного моделирования было установлено соответствие между предполагаемой схемой реакции и полученными экспериментальными данными.

Так как гидриды элементов V группы (PH₃, AsH₃, SbH₃) являются токсичными соединениями, в последние годы для МOCVD-процессов было предложено использовать несколько менее токсичные соединения, такие как *t*-C₄H₉PH₂ или *t*-C₄H₉AsH₂ (см.^{74–76}).

В работах^{77–83} обсуждается механизм термического разложения *t*-C₄H₉PH₂ и *t*-C₄H₉AsH₂. Показано, что при разложении *t*-C₄H₉AsH₂ в атмосфере D₂ при контакте газовой фазы с поверхностями SiO₂ или GaP преобладающими следует считать молекулярные процессы, приводящие к образованию AsH₂ и изобутана.⁷⁸ При высоких температурах становится заметным β-элиминирование, сопровождающееся образованием AsH₃ и изобутилена.

В отличие от *t*-C₄H₉AsH₂ разложение *t*-C₄H₉PH₂ по данным работ^{81–83} является многостадийным процессом, где преобладают свободно-радикальные реакции:

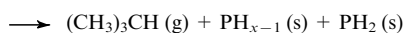


Гибель *трет*-бутильных радикалов осуществляется по реакциям (29) и (31), а радикалы :PH и ·PH₂ адсорбируются на поверхности и взаимодействуют между собой. Изменение площади поверхности SiO₂ существенно не влияет на ско-

Таблица 3. Состав газообразных продуктов разложения метильных и этильных производных элементов V группы^{62, 67}

Соединение	T, K	Состав, мол. %								
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	Неидентифицированные соединения
(CH ₃) ₃ As	688–731	0.4–0.27	88.1–90.4	4.9–1.5	1.1	1.9–3.5	3.6–1.3	—	—	—
(C ₂ H ₅) ₃ As	642–693	—	5.1	77.0	8.4	2.5	5.0	2.0	—	—
(C ₂ H ₅) ₃ Sb	578–613	—	0.5	65.3	3.3	1.9	4.0	16.4	8.3	0.7
(C ₂ H ₅) ₃ Bi	465–497	—	—	45.5	7.3	—	—	28.8	6.3	12.0

рость термораспада $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$, в то время как поверхность GaP оказывает на разложение фосфина каталитическое действие.⁸¹ Роль каталитических центров выполняют атомы галлия. Расположенные на соседних атомах Ga адсорбированные частицы участвуют в реакции

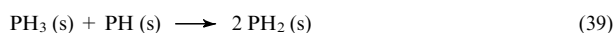
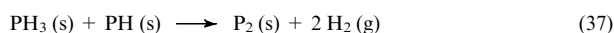


$$x = 1 \div 2$$

При высоких температурах для $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ не исключена внутримолекулярная реакция β -элиминирования.⁸³



В отличие от $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$, PH_3 разлагается в условиях МOCVD-процесса при температурах на $\sim 300^\circ$ выше. Схема пиролиза PH_3 на поверхности включает следующие реакции:⁸⁴

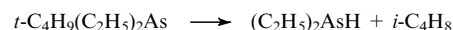


Из сопоставления механизмов разложения $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ и PH_3 видно, что общими для них являются реакции превращения радикалов $\cdot\text{PH}$ и $\cdot\text{PH}_2$, как правило, протекающие на поверхности. Различие обусловлено характером лимитирующих стадий процессов: для $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ это реакция (28) или (32), для PH_3 — реакция (35), которая может идти и гомогенно, и гетерогенно.

Исследование кинетики термического разложения $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ (22 эксперимента)⁸⁵ показало, что реакция имеет псевдопервый порядок по концентрации субстрата. Определены кинетические параметры реакции пиролиза в интервале температур 593–626 К при начальном давлении $P_0 = (2.2\text{--}2.7) \cdot 10^4$ Па. Константа скорости меняется в этом интервале температур от 2.39 до $12.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, энергия активации процесса $159 \pm 5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Состав газообразных продуктов разложения (в мол.%), определенный методом ГЖХ, следующий: CH_4 (0.2), $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (99.3), $i\text{-C}_4\text{H}_8$ (0.5). При температурах выше 780 К газообразные продукты пиролиза $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ подвергаются дальнейшему разложению.⁸⁵ По данным работы⁸¹ в проточной системе в атмосфере D_2 дальнейшего разложения не происходит. В статических условиях в интервале температур 780–840 К термическое разложение изобутана идет с заметной скоростью с образованием CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , $i\text{-C}_4\text{H}_8$.

Высокая температура пиролиза и токсичность гидридов элементов V группы заставила исследователей обратиться к алкильным производным элементов V группы, способным при достаточно низких температурах прямо в горячей зоне реактора генерировать гидриды. В работе⁸⁶ анализируются возможности использования для получения полупроводниковых слоев соединений $\text{As}(\text{R}_\alpha)(\text{R}_\beta)_{3-n}$, где R_α — алкильная группа, участвующая в свободно-радикальном распаде по связи $\text{As}-\text{R}_\alpha$, а R_β — алкильная группа (обычно $i\text{-C}_3\text{H}_7$ или $t\text{-C}_4\text{H}_9$), подвергающаяся β -элиминированию с образованием $\text{As}(\text{R}_\alpha)_n\text{H}_{3-n}$. Таким модельным соединением является $t\text{-C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}$.⁸⁶ Масс-спектрометрическим методом исследован распад этого соединения в интервале температур 373–725 К. Установлено, что при 373–573 К свободнорадикальный распад этого соединения преобладает над β -элими-

нированием (отношение 2:1). При температуре выше 620 К β -элиминирование — основной процесс, приводящий к образованию $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}$.



Гидрид $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}$ является источником мышьяка при получении эпитаксиальных слоев $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

Аналогично для получения слоев InSb предложено использовать $t\text{-C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$, при этом температура роста эпитаксиальных слоев понижается на $\sim 100^\circ$ по сравнению с использованием $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ и на $\sim 50^\circ$ по сравнению с $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Sb}$.^{87, 88}

Сопоставление реакционной способности алкильных производных элементов III и V групп (табл. 1 и 2) указывает на более высокую термическую стабильность $(\text{CH}_3)_3\text{E}^{\text{V}}$ по сравнению с $(\text{CH}_3)_3\text{E}^{\text{III}}$ (E^{III} и E^{V} — элементы III и V групп, расположенные в одном периоде). Прайс и сотр.^{23, 44, 48, 49, 61, 65, 66} выполнили систематические исследования кинетики термораспада метильных производных указанных элементов в проточной системе, используя в качестве газа-носителя толуол. Мы воспользовались этими данными и сопоставили изменение реакционной способности алкильных производных элементов III и V групп. Представленные на рис. 1 прямые 1 и 2 в координатах $\ln k_{\text{R}_3\text{E}^{\text{III}}} - \ln k_{\text{R}_3\text{E}^{\text{V}}}$ подтверждают наличие корреляционного соотношения между константами скорости пиролиза метильных производных элементов III группы и величинами констант скорости пиролиза метильных (прямая 1) и этильных (прямая 2) производных элементов V группы. Этот факт подтверждает однотипность механизма пиролиза R_3E соединений, находящихся в III и V группах Периодической системы. Некоторый разброс точек на прямой 1 связан с тем, что сопоставлялись константы, полученные экстраполяцией. Представленные зависимости позволили оценить константу скорости термического разложения мономерного $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, которая оказалась равной 10^{-8} с^{-1} при 688 К. Отсюда следует, что мономерный триметилалюминий —

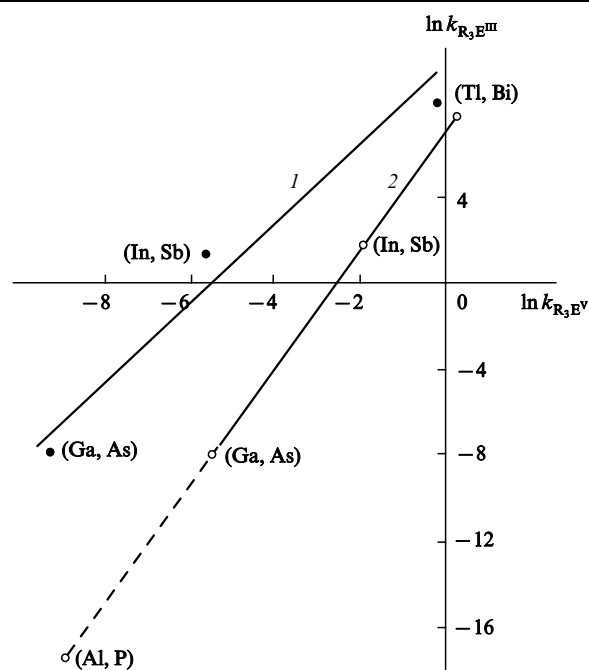
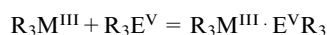


Рис. 1. Зависимость констант скорости пиролиза метильных производных элементов III группы от констант пиролиза метильных (прямая 1) и этильных (прямая 2) производных элементов V группы, $T = 488 \text{ К}$

очень устойчивое соединение. Экспериментально¹⁵ полученная при этой температуре константа пиролиза $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ оказалась существенно выше приведенной величины. Это связано с тем, что кинетически активной частицей при термоллизе является димер и присутствие его в паровой фазе понижает термостабильность мономера, находящегося в равновесии с димером.

IV. Совместное разложение элементоорганических соединений и гидридов элементов III и V групп в газовой фазе и в условиях получения эпитаксиальных слоев

Как следует из данных, приведенных в табл. 1 и 2, большинство алкильных МОС III группы распадаются в интервале температур 450–650 К, в то время как аналогичные соединения V группы разлагаются при более высоких температурах 600–850 К. «Нестыковка» температурных интервалов разложения осложняет получение качественных эпитаксиальных слоев $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и гетероструктур. Как правило, приходится вводить соединение V группы в реакционную систему в большом избытке (10–100 раз). Однако эта «нестыковка» кажущаяся, так как при совместном разложении соединения III и V группы влияют друг на друга и различие в термостабильности нивелируется. Изменение термостабильности может быть связано с возможностью образования аддуктов между компонентами смеси.



Образование таких комплексов вытекает из кислотно-основных свойств реагентов, так как элементоорганические соединения III группы, имеющие вакантную орбиталь, выступают в качестве кислоты Льюиса, а соединения V группы, несущие неподеленную электронную пару, — как основания Льюиса.

Образование аддуктов способствует поляризации связей $\text{M}-\text{C}$, изменению пространственной конфигурации молекул, межатомных расстояний, валентных углов.⁸⁹ Например изучение спектров ЯМР $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ и их эфиров привело к выводу, что в комплексах с эфиром связи элемент — углерод оказались более «разрыхленными» по сравнению со связями $\text{E}-\text{C}$ в исходных алкильных комплексах.⁹⁰

В ряду алкильных производных элементов V группы электронодонорные свойства уменьшаются в последовательности: $\text{N} > \text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$.^{91–93} Среди соединений элементов III группы наибольшие электроноакцепторные свойства проявляют R_3Al .⁹¹

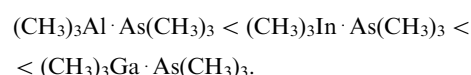
Термическая устойчивость смеси ЭОС определяется стабильностью различного типа кинетически независимых частиц: молекул индивидуальных соединений, их аддуктов, димеров и промежуточных продуктов распада, образующихся в смеси. Известно,⁹¹ что алкильные производные элементов III и V группы образуют достаточно стабильные комплексы $\text{R}_3\text{M}^{\text{III}} \cdot \text{E}^{\text{V}}\text{R}_3$. В работах^{94–97} изучены возможности существования этих комплексов в условиях термораспада смесей $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{As}(\text{CH}_3)_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Al} + \text{As}(\text{CH}_3)_3$. Исследовано давление пара комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3$ при различных температурах и показано, что в газовой фазе он полностью диссоциирует при 470 К.⁹⁴ Поэтому в жестких условиях термического разложения $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ можно говорить лишь о некоторой вероятности существования аддукта $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3$,⁹⁶ который не удалось зафиксировать с помощью Раман-спектров.⁹⁸

Скорость и механизм термо-, фото- и плазмохимического разложения смеси ЭОС зависят от вклада, который вносит распад комплекса в эффективную константу пиролиза. Так, смещение $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ увеличивает скорость их совместного термораспада в ~ 1.5 –2 раза по сравнению с индивидуальными ЭОС.⁹⁵ Поэтому знание термодинамических и кинетических характеристик образующихся комплек-

сов становится полезным в понимании кинетики совместного распада ЭОС. Синтез комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{E} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) проводили в вакууме ($P = 1 \div 2$ Па) путем смешения исходных ЭОС. При этом брали избыток $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, который затем удаляли из реактора вымораживанием в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Многократной сублимацией комплексы можно очистить от возможных примесей индивидуальных ЭОС. Ниже приведены $T_{\text{пл}}$ комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{E} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3$.

E	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	Ссылки
Al	304.2	96
Ga	296.6	91
	296.4–296.7	91
In	297.6	96
	297.2–297.8	91

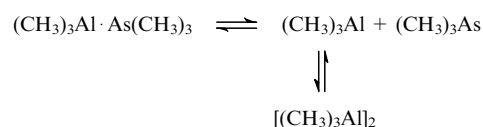
Мерой термической диссоциации комплексов является изменение функции Гиббса или константа диссоциации K_p . Для исследованных комплексов^{96,97} способность к термической диссоциации возрастает в последовательности



Например, при 430 К значение K_p в указанном ряду соединений равны соответственно 0.21, 1.005 и 3.51 атм.⁹⁷

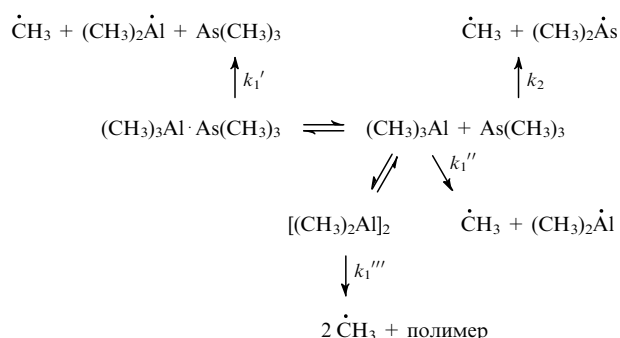
Температурная зависимость K_p позволяет считать, что в процессах высокотемпературного (~ 800 К) нанесения эпитаксиальных слоев концентрации комплексов очень малы. Однако не исключено, что роль таких комплексов в кинетике пиролиза такая же, как свободных радикалов и других активных промежуточных частиц. При более низких температурах (~ 350 К) насыщенный пар представляет собой смесь газообразного комплекса и продуктов его диссоциации. По значениям K_p и P несложно определить степень диссоциации комплексов, находящихся в равновесии с жидкой фазой при любой температуре.

Изучена скорость термического разложения смеси $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ и $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ и полученные кинетические данные сопоставлены с результатами термораспада индивидуальных соединений алюминия и мышьяка.⁹⁶ При смешении газообразных $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ и $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ при комнатной температуре образуется кристаллический комплекс состава $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3$. Установлено, что арсин распадается в смеси независимо от $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$. Наоборот, присутствие $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ оказывает влияние на характер термораспада $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$: во-первых, повышается его термостабильность (температурный интервал разложения смещается с 590–650 К до 670–720 К), во-вторых, его разложение описывается кинетическим уравнением первого порядка. Полученные данные позволили высказать следующее предположение о механизме совместного разложения указанных выше ЭОС: при 420–470 К насыщенный пар при испарении комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3$ представляет собой равновесную смесь индивидуальных ЭОС, комплекса и димерного триметилалюминия.



По мере увеличения температуры комплекс и димер диссоциируют. В условиях термического разложения (670–720 К) равновесные концентрации димера и комплекса становятся незначительными. Об этом можно судить по результатам термодинамических измерений диссоциации димерного три-

метилалюминия.¹⁸ Однако даже небольшие количества димера и комплекса могут оказаться кинетически активными в процессе термораспада. Поэтому в условиях пиролиза необходимо учитывать следующие пути превращения ЭОС:



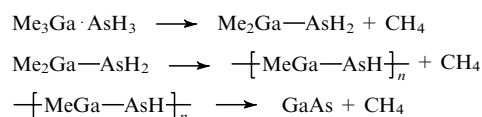
Экспериментально определяемая константа k_1 (см. ниже) является эффективной величиной и включает в себя константы первичных элементарных стадий k_1' , k_1'' , k_1''' .

Аррениусовские зависимости констант скорости от температуры для распада $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ в смеси представлены уравнениями

$$\ln k_1 = (14.8 \pm 4.4) - \frac{123 \pm 10}{RT} \quad \text{для } \text{Al}(\text{CH}_3)_3,$$

$$\ln k_2 = (33.1 \pm 1.5) - \frac{240 \pm 9}{RT} \quad \text{для } \text{As}(\text{CH}_3)_3.$$

Образование аддукта триметилгаллия с арсином состава 1:1 было доказано методом матричной изоляции в аргонной матрице при 77 К.⁹⁹ Приведены его спектральные характеристики. Термическая стабильность $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ понижается при смешении с арсином. Распад наблюдается уже при 476 К.⁹² Глубина разложения возрастает с увеличением температуры.¹⁰⁰



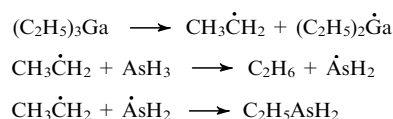
Еще более реакционноспособными являются индийсодержащие аддукты $\text{R}_3\text{In} \cdot \text{AsH}_3$, образующиеся уже при комнатной температуре.^{101–102}

Образование аддуктов $\text{R}_3\text{M}^{\text{III}} \cdot \text{E}^{\text{V}}\text{R}'_3$ или димеров $(\text{R}_3\text{M})_2$ следует учитывать при описании кинетики и механизма их распада, существенно влияющих на условия массопереноса при химическом газофазном осаждении. Скорость термического разложения арсина^{26, 104–106} существенно увеличивается в присутствии $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, а сам арсин понижает термическую стабильность $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ (см.^{100, 106–108}).

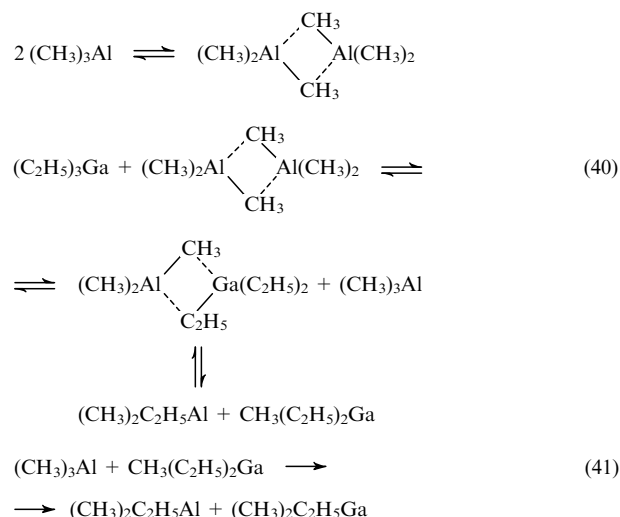
Важным фактором в изменении термостабильности смеси МОС является обменное взаимодействие между ними. Методом ЯМР-спектроскопии установлен обмен радикалами между $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ (см.¹⁰⁹), а также между $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ (см.¹¹⁰). Такой обмен приводит к изменению реакционной способности компонентов смеси в связи с изменением состава ЭОС.

Методом масс-спектрометрии изучен пиролиз $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ в присутствии AsH_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ в токе H_2 (см.¹⁰⁷). Установлено, что на разложение $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ оказывают влияние компоненты газовой смеси: арсин уменьшает температуру пиролиза $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ приблизительно на 20°, а $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ увеличивает ее на 25°. Это связано с различным механизмом распада $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ в присутствии указанных выше компонентов. Лимитирующие стадии процессов существенно различаются.

В смеси $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ и AsH_3 в токе водорода основными реакциями являются



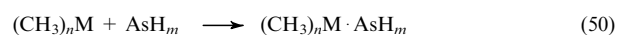
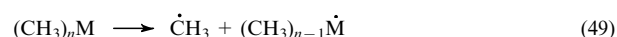
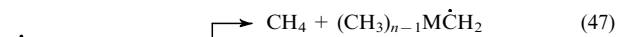
а в смеси $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ идут обменные реакции и образуются смешанные алкилы



Получающиеся при обменных реакциях (40) и (41) $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ga}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Ga}$ более термостабильны, чем $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$. Этим объясняется увеличение температуры пиролиза смеси $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ и H_2 . Реализация равновесных реакций (40) и (41) приводит к тому, что пиролизу подвергаются фактически не два индивидуальных исходных ЭОС, а сложная по химическому составу смесь.

Отмечается, что бимолекулярная реакция между $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ с арсином изменяет термическую стабильность этой смеси.^{111–114}

Прямые измерения концентрации метильных радикалов с помощью лазерной ИК-спектроскопии позволили оценить относительный вклад некоторых реакций в совместное разложение AsH_3 с $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ в атмосфере водорода.¹¹⁵



$$n, m = 1 \div 3; \text{M} = \text{Ga}, \text{In}$$

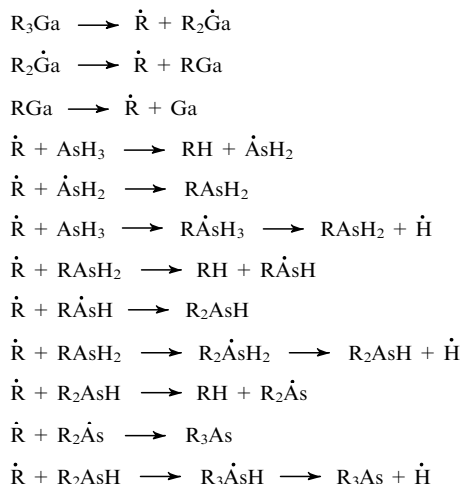
Нельзя исключить из рассмотрения реакции (42), (44) и (47) как потенциальные источники метана. Основным поставщиком метильных радикалов для них служит реакция (49). Реакции (43) и (48) несут существенны в условиях низких концентраций ЭОС, поэтому этан практически отсутствует в продуктах реакции. Образование этилена наблюдалось

лишь при температурах выше 870 К (реакция (45)). Согласованное изменение концентраций метильных радикалов и метана отмечено при введении AsH₃ в среду распадающегося (CH₃)₃M, что подтверждает значительную роль реакции (46) в химическом газофазном осаждении эпитаксиальных слоев GaAs или InAs.

В рамках классической теории роста слоев Лэнгмюра–Хиншельвуда удалось разграничить кинетическую и диффузионную температурные области развития МOCVD-процесса.^{116–120} Например, в потоке водорода кинетическая область роста слоя GaAs из (CH₃)₃Ga и AsH₃ соответствует температурам 720–870 К. Эффективная энергия активации процесса по данным работы¹¹⁷ составляет 92 кДж·моль^{–1}, что мало отличается от энергии активации гетерогенного разложения AsH₃ (см.¹⁰⁸). Предполагают, что адсорбция AsH₃ и его последующее разложение являются лимитирующими стадиями осаждения GaAs. Температурный интервал 870–1120 К соответствует диффузионной области роста пленки GaAs. В этом интервале скорость роста практически не зависит от температуры. Кажущаяся энергия активации составляет всего ~8.4 кДж·моль^{–1}. Дальнейшее повышение температуры приводит к эффекту «травления» эпитаксиального слоя.

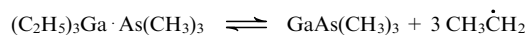
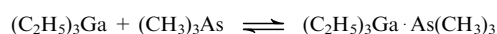
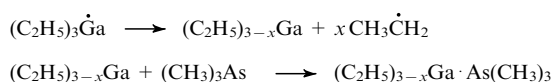
Методом ИК-спектроскопии получены доказательства образования промежуточных продуктов CH₃AsH₂ и (CH₃)₂AsH при пиролизе смеси (CH₃)₃Ga и AsH₃, а также C₂H₃AsH₂ при разложении (C₂H₅)₃Ga в присутствии AsH₃ (см.¹²¹). При этом образование комплекса между R₃Ga и AsH₃ и поверхностные реакции не учитываются, а детально рассматриваются радикальные газофазные реакции (схема 4).

Схема 4



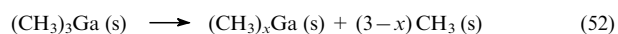
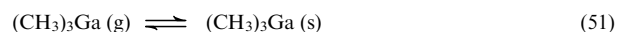
Особенностью этой схемы является предположение об образовании в качестве промежуточных продуктов комплексов алкильных радикалов, получающихся при распаде R₃Ga в присутствии гидридов мышьяка различной степени замещения R_{4–m}As[•]H_m, где m = 1 ÷ 3.

Масс-спектрометрическим методом изучено разложение (CH₃)₃As и (C₂H₅)₃Ga на поверхности GaAs.¹²² Найденная константа разложения (CH₃)₃As (231.5) намного выше значений, полученных в атмосфере толуола⁶¹ и в отсутствие газаносителя.⁶⁰ Различие связано не только с влиянием газаносителя и с катализом поверхностью GaAs, но и, по-видимому, с образованием аддукта между компонентами смеси. При этом упрощенная модель распада выглядит следующим образом:



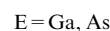
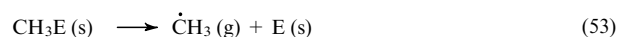
$$x = 1 \div 3$$

Исследована кинетика и механизм совместного пиролиза (CH₃)₃Ga и AsH₃ на растущей поверхности GaAs при низких давлениях исходных реагентов (10^{–4} Торр).³¹ Здесь первичными стадиями являются адсорбция (CH₃)₃Ga на поверхности (это могут быть Ga- или As-центры) и последующее удаление метильной группы с поверхности (реакции (51) и (52)).

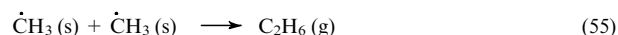
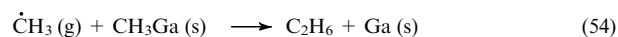


$$x = 0 \div 2$$

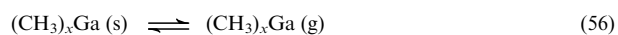
Метильные радикалы адсорбируются на Ga- и As-центрах и затем десорбируются в газовую фазу.



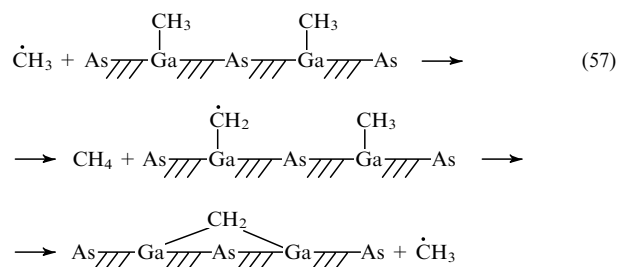
Реакции (54) и (55) отражают различные пути образования этана.



Процесс становится важным лишь при температурах выше 850 К.

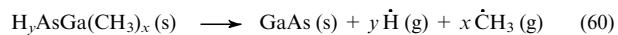
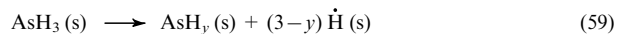


Реакция (57) демонстрирует возможные пути внедрения углерода в растущий эпитаксиальный слой.



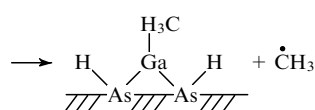
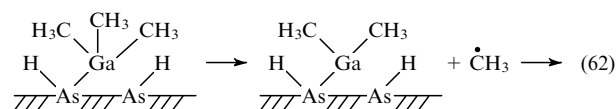
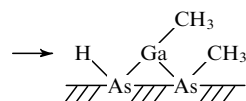
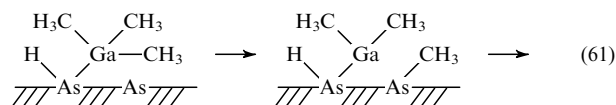
Метильный радикал из газовой фазы атакует метильную группу фрагмента CH₃Ga на поверхности и отрывает атом водорода. Возникающий [•]CH₂Ga-фрагмент вытесняет метильный радикал с соседнего центра поверхности, образуя CH₂-мостик.

Продуктов разложения AsH₃ в газовой фазе (низкое давление исходных реагентов) не наблюдалось. Реакции (58)–(60) отражают процессы разложения AsH₃ на поверхности.



$$y = 0 \div 2$$

Вероятно, при низких давлениях реагентов протекающие на поверхности реакции можно представить следующим образом:



Реакции (61) и (62) соответствуют согласованным процессам, идущим на растущей поверхности GaAs. Энергия активации пиролиза $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ на поверхности составляет $108.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, предэкспонента равна $10^{13.3} \text{ с}^{-1}$. Присутствие арсина увеличивает скорость разложения $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, при этом величина E уменьшается до $\sim 84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

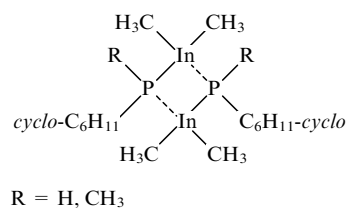
Комплекс донорно-акцепторного типа был получен при взаимодействии $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ с $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$. При смешении компонентов в мольном соотношении 1 : 1 при комнатной температуре образуется жидкость с низким давлением пара.⁸⁵

Основываясь на данных работы⁸¹, в которой установлено, что $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ ускоряет разложение $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, оставаясь нечувствительным к его присутствию, авторы⁸⁵ ожидали обнаружить два разных температурных интервала разложения этой смеси. Один должен был соответствовать разложению $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$, другой — $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$. В действительности процесс оказался более сложным. В интервале температур 513–520 К скорость термораспада смеси описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка и имеет следующее численное выражение для константы (в с^{-1}):

$$\lg k = (17.2 \pm 0.8) - \frac{(125 \pm 6)}{8.314T}.$$

Смесь газообразных продуктов разложения состоит из CH_4 (73.4), C_2H_6 (0.21), $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (17.4), $i\text{-C}_4\text{H}_8$ (9 мол. %). Указанный состав продуктов отличается от такового при разложении индивидуального $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ (где изобутан составляет 99.3 мол. %), поэтому авторы⁸⁵ предположили, что в температурном интервале 513–520 К распадается комплекс $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$. Образуются CH_4 и продукты конденсации $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga} - \text{PHC}_4\text{H}_9 - t]$ и $[\text{CH}_3\text{Ga} - \text{PC}_4\text{H}_9 - t]_n$. Температура их разложения лежит выше 680 К. В статье⁸⁵ приведен вероятный механизм совместного разложения $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, который требует дальнейшего подтверждения.

Аналогичные явления наблюдались при смешении $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ или $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ с $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ (см.⁸³). Аддукт, полученный при взаимодействии $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ с $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ и осаждающийся при комнатной температуре на стенках реактора и измерительной спектральной ячейки, имеет следующую структуру:



Исследованы¹²³ процессы пиролиза $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и R_3As на поверхности GaAs(001) методом поверхностного фотопоглощения¹²⁴ в условиях MOCVD-процесса. При пиролизе $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ на поверхности GaAs стадией, определяющей скорость роста пленки, является десорбция метильных радикалов с поверхности. При изучении пиролиза $(\text{CH}_3)_3\text{As}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}$ и $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsH}_2$ были определены энергии активации процессов, которые оказались равными 2.93, 1.58, 0.82 и 0.82 эВ соответственно (для сравнения энергия активации пиролиза AsH_3 — 0.74 эВ). Авторы полагают, что $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}$ и $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{AsH}_2$ являются возможными источниками водорода, альтернативными AsH_3 , в MOCVD-процессах, так как имеют относительно низкую энергию активации пиролиза.

Принципиальные достижения получены при моделировании процессов, протекающих в сложной многокомпонентной системе $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} - (\text{CH}_3)_3\text{As} - \text{AsH}_3 - \text{H}_2$ в газовой фазе и на поверхности эпислоев GaAs.³⁶ Авторы интересовались механизмом внедрения углеродных атомов в эпитаксиальные слои. Предложенные механизмы получения таких слоев включают 23 газофазных и 64 поверхностных реакций, где превращениям подвергаются 20 газообразных и 14 адсорбированных на поверхности соединений. На рис. 2 схематически представлены главные пути превращения этих соединений при реализации MOCVD-процесса. В статье приведены кинетические и активационные параметры всех газофазных и поверхностных реакций, рассчитанных на основе литературных источников и собственных данных авторов.³⁶

Предварительный анализ кинетической модели показал, что загрязнение углеродом эпитаксиальных слоев осуществляется за счет поверхностных реакций, в которых главной

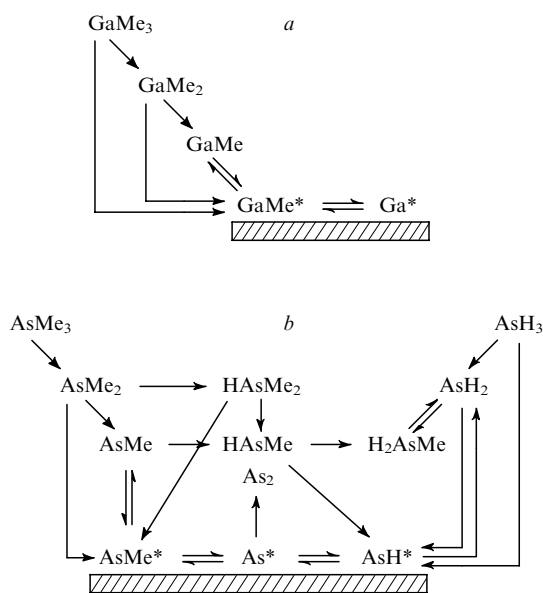


Рис. 2. Схема газофазных и поверхностных путей разложения ЭОС в системе $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} - (\text{CH}_3)_3\text{As} - \text{AsH}_3$ в токе водорода (по данным³⁶): а — разложение $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$; б — разложение $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ и AsH_3

является промежуточная частица GaCH_3 . Газофазные реакции не влияют на загрязнение углеродом поверхностных слоев.

V. Заключение

В настоящее время ученые приблизились к знанию детального механизма пиролиза ЭОС III и V групп в газовой фазе и на поверхности настолько, что способны получать превосходные эпитаксиальные слои, благополучно продвигаясь в лабиринте несовместимых по термической стабильности, взрывоопасных и ядовитых ЭОС.

Набор альтернативных элементоорганических источников в технологии MOCVD расширился. Стали понятны причины уменьшения скорости пиролиза как индивидуальных ЭОС, так и их смесей. Сформированы представления о комплексном рассмотрении стабильности ЭОС с позиций устойчивости изолированной молекулы, термодинамической и кинетической стабильности, а также динамической устойчивости термодинамически необратимых систем, состоящих из ЭОС и продуктов их распада в определенных агрегатных состояниях при наличии потоков массы и энергии вблизи и вдали от термодинамического равновесия.^{125–128}

В перспективе именно эти направления исследований позволят развивать не только технологию MOCVD для получения оптоэлектроники и полупроводниковой техники, но и теоретические вопросы реакционной способности макро- и микропроцессов, протекающих с участием ЭОС.

Литература

- G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **115**, 1 (1991)
- M.J.Ludowise. *J. Appl. Phys.*, **58**, 31 (1985)
- K.R.Murali, M.Jayachandran, N.Rangarajan. *Bull. Electrochem.*, **3**, 261 (1987)
- Б.В.Жук. *Успехи химии*, **54**, 1312 (1985)
- D.W.Show. In *Crystal Growth: Theory and Techniques*. V.1. (Ed.C.Goodman). Plenum Press, London, 1974. P.1
- H.M.Manasevit. *Appl. Phys. Lett.*, **12**, 156 (1968)
- H.M.Manasevit, W.I.Simpson. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1725 (1969)
- H.M.Manasevit. *J. Cryst. Growth*, **13**, 306 (1972)
- H.M.Manasevit. *J. Cryst. Growth*, **55**, 1 (1981)
- Г.А.Разуваев, Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев, Б.П.Саломатин. *Металлоорганические соединения в электронике*. Наука, Москва, 1972
- Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев, Б.В.Жук, Б.С.Каверин, Б.И.Козыркин, В.В.Мельников, О.Н.Суворова. *Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений*. Наука, Москва, 1981
- M.Suzuki, M.Sato. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1684 (1985)
- M.R.Leys. *Chemtronics*, **2**, 155 (1987)
- P.W.Lee, T.R.Omstead, D.R.Mckenna, K.F.Jensen. *J. Cryst. Growth*, **85**, 165 (1987)
- L.M.Yeddanapalli, C.C.Schubert. *J. Chem. Phys.*, **14**, 1 (1946)
- M.Suzuki, C.Arayama, K.Mazu, K.Tsubouchi, N.Mikoshiba. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 1236 (1986)
- В.И.Тельной. В кн. *Тр. по химии и хим. технологии*. Вып.1. ГГУ, Горький, 1974. С.28
- A.W.Laubengayer, W.F.Gilliam. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 477 (1941)
- D.W.Squire, C.S.Dulcey, M.C.Lin. *Chem. Phys. Lett.*, **116**, 525 (1985)
- J.N.Hay, P.G.Hooper, C.Robb. *J. Organomet. Chem.*, **28**, 193 (1971)
- W.L.Smith, T.Wartik. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 629 (1967)
- Г.Б.Сахаровская, Н.Н.Корнеев, Н.Н.Смирнов, А.Ф.Попов. *Журн. общ. химии*, **44**, 584 (1974)
- M.G.Jacko, S.J.W.Price. *Can. J. Chem.*, **41**, 1560 (1963)
- Э.П.Бочкарев, Л.И.Захаркин, Ю.В.Юшков, Л.С.Иванов, Н.П.Фатюшина, В.В.Гавриленко, Ю.С.Деменьтьев, А.Г.Петрик, В.А.Львова. *Науч. тр. Науч.-исслед. проектного ин-та редкометаллической промышленности*, **46**, 6 (1973)
- Л.С.Иванов, Н.П.Фатюшина, И.И.Наливайко, В.М.Тимашков, С.А.Садофьева. *Науч. тр. Науч.-исслед. проектного ин-та редкометаллической промышленности*, **112**, 10 (1982)
- S.P.DenBaars, B.Y.Maa, P.D.Dapkus, A.D.Danner, H.C.Lee. *J. Cryst. Growth*, **77**, 188 (1986)
- Ю.А.Александров, Г.И.Макин, О.Н.Дружков, Ю.Ю.Барышников, Т.К.Постникова, Б.И.Козыркин. *Журн. общ. химии*, **51**, 70 (1981)
- T.J.Mountziaris, K.F.Jensen. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2426 (1991)
- C.A.Larsen, N.I.Buchan, S.H.Li, G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **102**, 103 (1990)
- Q.Chen, P.D.Dapkus. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2821 (1991)
- J.T.Francis, C.W.Benson, T.T.Tsotsis. *J. Cryst. Growth*, **112**, 474 (1991)
- X.Y.Zhu, J.M.White, J.R.Creighton. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **10**, 316 (1992)
- H.A.Skinner. *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 49 (1964)
- S.J.C.Irvine, J.B.Mullin. *J. Cryst. Growth*, **79**, 371 (1986)
- J.Haigh, S.O'Brien. *J. Cryst. Growth*, **67**, 75 (1984)
- M.Masi, H.Simka, K.F.Jensen, T.F.Kuech, R.Potemski. *J. Cryst. Growth*, **124**, 483 (1992)
- M.L.Yu, U.Memmert, N.I.Buchan, T.F.Kuech. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **222**, 3 (1991)
- J.R.Creighton, B.A.Banse. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **222**, 15 (1991)
- J.Kawai, H.Ito, K.Hara. *J. Cryst. Growth*, **115**, 216 (1991)
- В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин, А.И.Резников, С.Я.Уманский. *Химические бимолекулярные реакции в газах*. Наука, Москва, 1976
- M.Tsuda, S.Oikawa, M.Morishita, M.Mashita. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 564 (1987)
- Н.С.Лохов, А.Д.Зорин, А.В.Томадзе, Т.В.Кузнецова, В.Ф.Занозина, В.А.Яблоков. *Журн. общ. химии*, **49**, 1921 (1979)
- Ю.А.Александров, О.Н.Дружков, Ю.Ю.Барышников, Т.К.Постникова, Т.И.Макин, Б.И.Козыркин. *Журн. общ. химии*, **50**, 2642 (1980)
- M.G.Jacko, S.J.W.Price. *Can. J. Chem.*, **42**, 1198 (1964)
- N.I.Buchan, C.A.Larsen, G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **92**, 591 (1988)
- K.L.Fry, C.P.Kuo, C.A.Larsen, R.M.Cohen, G.B.Stringfellow, A.Melas. *J. Electron. Mater.*, **15**, 91 (1986)
- M.Eckel, D.Ottenwalder, F.Scholz, G.Frankowsky, T.Wacker, Y.Hangleiter. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 854 (1994)
- S.J.W.Price, J.P.Richard, R.C.Rumfeld. *Can. J. Chem.*, **51**, 1397 (1973)
- M.C.Paputa, C.J.W.Price. *Can. J. Chem.*, **57**, 3178 (1979)
- W.L.Gladfelter, D.C.Boyd, K.F.Jensen. *Chem. Mater.*, **1**, 339 (1989)
- D.B.Beach, S.E.Blum, F.K.LeGoues. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **7**, 3117 (1989)
- L.H.Dubois, B.R.Zegarski, C.T.Kao, R.G.Nuzzo. *Surf. Sci.*, **236**, 77 (1990)
- A.Kohzen, Y.Tohmo, Y.Akatsu, H.Kamada. *J. Cryst. Growth*, **124**, 70 (1992)
- J.Han, K.F.Jensen, Y.Senzaki, W.L.Gladfelter. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 425 (1994)
- G.W.Fraser, N.N.Greenwood, B.P.Straughan. *J. Chem. Soc.*, 3742 (1963)
- Г.Н.Нечипоренко, Л.Б.Петухова, А.С.Розенберг. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 1697 (1975)
- L.H.Dubois, B.R.Zegarski, M.E.Cross, R.G.Nuzzo. *Surf. Sci.*, **244**, 89 (1991)
- H.Protzmann, T.Marschner, O.Zsebok, W.Stolz, E.O.Gobel, R.Dorn, J.Lorberth. *J. Cryst. Growth*, **115**, 248 (1991)
- V.Souliere, P.Abraham, I.Bouix, M.P.Berthet, Y.Monteil, A.M.Pouget, R.Mellet, A.Ougazzaden, A.Mircea. *J. Cryst. Growth*, **124**, 93 (1992)
- P.B.Ayscough, H.I.Emeius. *J. Chem. Soc.*, 3381 (1954)
- S.J.W.Price, J.P.Richard. *Can. J. Chem.*, **48**, 3209 (1970)
- В.А.Яблоков, И.А.Зеляев, Е.И.Макаров, Ю.Ф.Гатилов, В.А.Гонина, А.Д.Зорин. *Журн. общ. химии*, **56**, 365 (1986)

63. В.А.Яблоков, И.А.Зеляев, Е.И.Макаров, В.А.Гонина, Е.Н.Каратаев. В кн. *Получение и анализ чистых веществ*. ГГУ, Горький, 1988. С.33
64. А.Е.Соколовский, А.К.Баев, В.И.Блудилина, Ю.Л.Губарь. *Металлоорг. химия*, **1**, 1323 (1988)
65. S.J.W.Price, J.P.Richard. *Can. J. Chem.*, **50**, 966 (1972)
66. S.J.W.Price, A.F.Trotman-Dickenson. *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1630 (1958)
67. В.А.Яблоков, И.А.Зеляев, Е.И.Макаров, Н.С.Лохов. *Журн. общ. химии*, **57**, 2034 (1987)
68. В.А.Яблоков, И.А.Зеляев, Н.С.Лохов, Е.И.Макаров. *Журн. общ. химии*, **54**, 1549 (1984)
69. V.A.Yablokov, I.A.Zelyaev, E.I.Makarov, A.V.Dozorov. In *Abstracts of the XIII International Conference on Organometallic Chemistry*. Turino, Italy, 1988. P.351
70. В.А.Яблоков, И.А.Зеляев, Е.И.Макаров. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии*. Т.2. КГУ, Казань, 1988. С.64
71. G.P.Smith, R.Patrick. *Int. J. Chem. Kinet.*, **15**, 167 (1983)
72. С.Г.Юденич, О.Н.Дружков, Н.М.Уварова, В.А.Додонов. *Журн. общ. химии*, **53**, 2548 (1983)
73. S.H.Li, C.A.Larsen, G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **112**, 515 (1991)
74. S.R.Kurtz, J.M.Olson, A.Kibbler. *J. Electron. Mater.*, **18**, 15 (1989)
75. E.A.Beam, T.S.Henderson, A.C.Seabaugh, I.Y.Yang. *J. Cryst. Growth*, **116**, 436 (1992)
76. G.Hincelin, M.Zahzouh, R.Mellet, A.M.Pougnet. *J. Cryst. Growth*, **120**, 119 (1992)
77. C.H.Chen, C.A.Larsen, G.B.Stringfellow, D.W.Brown, A.J.Robertson. *J. Cryst. Growth*, **77**, 11 (1986)
78. C.A.Larsen, N.I.Buchan, S.H.Li, G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **94**, 663 (1989)
79. S.H.Li, N.I.Buchan, C.A.Larsen, G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **98**, 309 (1989)
80. C.A.Larsen, N.I.Buchan, S.H.Li, G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **94**, 673 (1989)
81. S.H.Li, N.I.Buchan, C.A.Larsen, G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **96**, 906 (1989)
82. S.H.Li, C.A.Larsen, N.I.Buchan, G.B.Stringfellow. *J. Electron. Mater.*, **18**, 457 (1989)
83. G.H.Fan, R.D.Hoare, M.E.Pemble, I.M.Povey, A.G.Taylor, J.O.Williams. *J. Cryst. Growth*, **124**, 49 (1992)
84. M.Harrou, L.Chaput, A.Bendraoui, M.Cadoret, C.Pariset, R.Cadoret. *J. Cryst. Growth*, **92**, 423 (1988)
85. В.А.Яблоков, С.В.Митрофанова, С.Я.Княжанский. *Журн. общ. химии*, **64**, 1113 (1994)
86. G.Zimmermann, H.Plotzmann, W.Stolz, E.O.Gobel, P.Gimmich, A.Greiling, J.Lorberth, C.Thalmann, K.Rademann. *J. Cryst. Growth*, **136**, 142 (1992)
87. C.H.Chen, K.T.Huang, D.L.Drobeck, G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **124**, 142 (1992)
88. C.H.Chen, G.B.Stringfellow, D.C.Gordon, D.W.Brown, V.A.Vaartstra. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 204 (1992)
89. О.Ю.Охлобыстин. *Успехи химии*, **36**, 34 (1967)
90. S.Brownstein, B.S.Smith, G.Erlich, A.W.Laubengayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3826 (1959)
91. G.E.Coates. *J. Chem. Soc.*, 2003 (1951)
92. G.E.Coates. In *Organometallic Compounds. V.1.* (Eds G.E.Coates, M.L.H.Green, K.Wade). Methuen, London, 1967. P.307
93. W.LeVason, C.A.McAuliffe. *Coord. Chem. Rev.*, **19**, 173 (1976)
94. В.А.Яблоков, А.В.Дозоров, В.М.Харчевников. *Металлоорг. химия*, **1**, 638 (1988)
95. В.А.Яблоков, А.В.Дозоров, С.В.Митрофанова, Б.С.Явич. *Журн. общ. химии*, **59**, 2268 (1989)
96. В.А.Яблоков, А.В.Дозоров, С.В.Митрофанова, Б.С.Явич. *Журн. общ. химии*, **60**, 574 (1990)
97. В.А.Яблоков, А.В.Дозоров, С.В.Митрофанова, Б.С.Явич. *Металлоорг. химия*, **4**, 762 (1991)
98. A.T.Carli, P.Gibart, R.Druille, Y.Monteil, J.Bouix, B.Eljani. *Rev. Phys. Appl.*, **20**, 569 (1985)
99. E.A.Piocos, B.S.Ault. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8978 (1989)
100. D.J.Schlyer, M.A.Ring. *J. Organomet. Chem.*, **114**, 9 (1976)
101. J.Nishizawa, T.Karabaashi. *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 413 (1983)
102. M.Mashita, S.Horiguchi, M.Shimazu, K.Kamon, M.Mihara, M.Ishii. *J. Cryst. Growth*, **77**, 194 (1986)
103. M.R.Lays, H.Veenliet. *J. Cryst. Growth*, **55**, 145 (1981)
104. R.Didchenko, J.E.Alix, R.H.Toeniskoetter. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 35 (1960)
105. J.P.Noad, A.J.Springthorpe. *J. Electron. Mater.*, **9**, 601 (1980)
106. C.H.Cheng, K.A.Jones, K.M.Morn. *J. Electron. Mater.*, **13**, 703 (1984)
107. И.А.Фролов, Е.М.Китаев, Б.Л.Друзь, Е.В.Соколов. *Журн. физ. химии*, **51**, 1106 (1977)
108. K.Tamaru. *J. Phys. Chem.*, **59**, 777 (1955)
109. K.C.Williams, T.L.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5460 (1966)
110. E.G.Hoffman. *Trans. Faraday. Soc.*, **58**, 642 (1962)
111. T.F.Kuech, E.Veuhoff. *J. Cryst. Growth*, **68**, 148 (1984)
112. R.Bhat. *J. Electron. Mater.*, **14**, 433 (1985)
113. T.F.Kuech, E.Veuhoff, T.S.Kuan, V.Deline, R.Potemski. *J. Cryst. Growth*, **77**, 257 (1986)
114. D.J.Schlyer, M.A.Ring. *Solid State Sci. Technol.*, **124**, 569 (1977)
115. J.E.Butler, N.Bottka, R.S.Sillmon, D.K.Gaskill. *J. Cryst. Growth*, **7**, 163 (1986)
116. C.P.Kuo, R.M.Cohen, G.B.Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **64**, 461 (1983)
117. D.H.Reep, S.K.Chandhi. *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 675 (1983)
118. П.Б.Болдыревский, В.Г.Парашков, А.А.Краснов, С.Л.Ткаченко, В.А.Уснгов. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **22**, 1077 (1986)
119. G.Arens, M.Heyen, H.Luth, P.Balk. *Thin Solid Films*, **136**, 281 (1986)
120. G.Arens, H.Heinecke, N.Putz, P.Luth, P.Balk. *J. Cryst. Growth*, **76**, 305 (1986)
121. S.R.Armstrong, R.D.Hoare, M.E.Pemble, I.M.Povey, A.Stafford, A.G.Taylor, J.O.Williams. *J. Cryst. Growth*, **124**, 10 (1992)
122. M.Hoshino. *J. Cryst. Growth*, **110**, 704 (1991)
123. N.Kahayashi, Y.Yamauchi, Y.Horikoshi. *J. Cryst. Growth*, **115**, 353 (1991)
124. N.Kahayashi, Y.Horikoshi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1880 (1989)
125. Г.А.Домрачев, Л.И.Захаров, Ю.А.Шевелев. *Успехи химии*, **54**, 1260 (1985)
126. Г.А.Домрачев, В.Д.Зиновьев. *Успехи химии*, **47**, 679 (1978)
127. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Под ред. Г.А.Разуваева). Наука, Москва, 1986
128. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Тез. VI Всесоюз. совещ.). Нижний Новгород, 1991

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF ALKYL DERIVATIVES OF III AND V GROUP ELEMENTS**V.A.Yablokov, N.V.Yablokova***Nizhnii Novgorod State Architecture Building Academy**65, Ul. Ilyenskaya, 603600 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831-2)34-0201**Research Institute of Chemistry, N.I.Lobachevskii Nizhegorodskii State University**23, Gagarin Prosp., 603600 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831-2)35-6480*

The results of kinetic investigations of thermal decomposition of alkyl derivative of III and V group elements widely used for semiconductor epitaxy structures are summarized. The sequence of chemical reactions in a gaseous phase and on epitaxy surface layers and factors influencing reagent decomposition pathways are discussed. The possibility of complex formation between organometallic components of a mixture and participation of complexes in pyrolysis is shown.

Bibliography — 128 references.

Received 21st April 1995