

ТЕРМОДИНАМИКА АЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛЛИЯ И СИСТЕМЫ ТРИМЕТИЛГАЛЛИЙ—ТРИЭТИЛГАЛЛИЙ

А. К. Баев, А. Е. Соколовский

УДК 541.536:547.143

Статическим методом с мембранным нуль-манометром измерены давления пара $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ga}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Ga}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Установлены термодинамические характеристики процесса испарения и периодичность изменения физико-химических свойств в гомологическом ряду $\text{Ga}(\text{Alk})_3$. Для различных составов системы $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ — $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ измерены давления пара, рассчитаны термодинамические свойства и состав паровой фазы. На основании полученных данных рассмотрены особенности специфических взаимодействий в системе.

Среди летучих органических соединений галлия, используемых в процессах газофазного формирования галлийсодержащих пленок, наибольшее внимание привлекают алкильные соединения. При выборе алкильного соединения галлия из ряда низших алкильных производных для использования в реальном технологическом процессе необходимо учитывать снижение летучести и термостабильности GaAlk_3 с увеличением длины углеводородных лигандов в молекуле.

При попытке использовать в практических целях смесь алкильных соединений было обнаружено, что раствор метильного и этильного соединений галлия менее летуч и более стабилен, а поэтому более удобен для получения полупроводниковых материалов и заслуживает внимания с целью выяснения особенностей взаимодействия в подобных системах. Однако их физико-химическое изучение затруднено из-за высокой реакционной способности к влаге и кислороду. В результате по данному вопросу в литературе имеются лишь отрывочные сведения. Известно, что соединения галлия характеризуются меньшей склонностью к димеризации [1] из-за позитивных электроноакцепторных свойств вакантной орбитали атома галлия по сравнению с юмнием [2]. Для триалкилов галлия свойственна примерно линейная зависимость частоты первого квадрупольного резонанса (ЯКР) Ga^{69} длины заместителя. Однако более детальное изучение возможной координации GaR_3 методом ЯКР затруднено в связи с тем, что параметры симметрии градиента электрического поля неизвестны. Поэтому при рассмотрении двойных систем возникает необходимость использовать

структуру алкилов индия и таллия как аналогов алкилов галлия. Изучение структур кристалла $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ указало на его тетрамерное состояние [3]. Молекулы почти всех алкилов индия обладают значительными параметрами асимметрии, что свидетельствует об образовании донорно-акцепторных связей в твердом теле [1]. С помощью метода электронной дифракции [4, 5] и колебательной спектроскопии [6, 7] обосновано наличие в парах мономерных молекул триметилталлия. В твердом состоянии он имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды [8]. Закономерно предположить аналогичную структуру и у алкилов галлия. В связи с этим необходимо проведение информативного термодинамического изучения двойной системы. Поэтому целью настоящей работы является установление P — T зависимости триметил-, триэтил-, три- n -пропил-, три- n -бутилгаллия, системы триметилгаллий—триэтилгаллий и термодинамических свойств процесса испарения.

Изучение алкилов галлия и системы $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ — $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ проведено статическим методом с мембранным нуль-манометром в широком интервале температур, давлений и составов конденсированной фазы системы. Вещества вводили в мембранную камеру с использованием стеклянной цельнопаяной системы при помощи ее охлаждения жидким азотом. Для исследования использован термостат с блоком выравнивания температуры по длине мембранной камеры. Постоянство температуры поддерживалось с погрешностью $\pm 0.1^\circ$. Давление пара измеряли на подъеме и спуске температур при их строгом фиксировании с погрешностью ± 13 Па маномет-

ром марки МЧР-3. Для исследования взяты соединения с содержанием основного вещества, по данным газожидкостной хроматографии, не менее 99.9 мас%. Исследуемые составы готовили непосредственно в мембранной камере.

Таблица 1

Давления паров галлийорганических соединений

T (K)	P (Па)	T (K)	P (Па)
GaMe₃		362.6	17129
265.9	5692	368.6	21635
268.3	6598	Ga(n-Pr)₃	
273.5	8864	315.9	400
280.5	12683	321.3	539
283.2	14970	326.1	697
284.7	15783	330.8	890
287.4	18169	336.8	1204
288.8	19555	347.4	2001
293.3	24221	351.3	2394
295.6	26980	358.6	3313
297.6	29126	362.8	3971
300.4	33490	369.5	5256
303.2	38497	373.4	6159
305.2	41163	378.9	7659
GaEt₃		385.3	9794
299.5	853	Ga(n-Bu)₃	
302.8	1000	329.6	113
308.2	1386	332.8	135
312.3	1720	337.3	174
315.3	2013	342.8	234
319.5	2479	347.1	293
322.7	2893	351.5	367
326.3	3519	355.1	439
330.8	4266	356.9	479
335.8	5399	359.2	536
339.7	6478	361.2	590
342.9	7411	363.4	654
346.1	8465	365	705
348.2	9624	368.9	845
350.5	10491	371.5	950
354.1	11570	375.6	1141
356.9	13450	377.6	1245
359.6	15196		

Измеренные значения давления пара ряда алкилов галлия приведены в табл. 1. С целью получения сведений о плотности пара были поставлены опыты, в которых отношение навески к объему мембранной камеры выбиралось таким образом, чтобы навеска полностью испарялась при температуре, более низкой, чем температура кипения при нормальных условиях. На зависимости $P=f(T)$ четкий переход из области насыщенного в ненасыщенный пар обусловлен отсутствием труднолетучих примесей и практически неощутимой адсорбцией алкильных соединений поверхностью стекла. Расчет средних молекулярных масс вещества в паре исходя из навески соединения, объема мембранной камеры, температуры и давления пара в ненасыщенной области показывает, что в паре присутствуют лишь мономерные формы молекул. Поэтому процесс испарения протекает с разрывом всех образующихся в жидкой фазе связей и не сопровождается ассоциацией молекул в парах. Процессу испарения соответствуют участки, на которых зависимости давления от температуры в координатах $\lg P=f(T^{-1})$ прямолинейны. Это указывает на отсутствие в изученном температурном интервале других физико-химических процессов кроме испарения.

Данные для триметил- и триэтилгаллия были получены в широком интервале давлений, что позволило провести их обработку по уравнению Антуана с использованием метода наименьших квадратов. Вычисленные константы приведенного выше уравнения и рассчитанные из него значения ΔH и ΔS представлены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические свойства и коэффициенты уравнений Антуана $\lg P = -A/(T-C)+B$ и $\lg P = -A/T+B$ процесса испарения алкильных производных галлия

Соединение	A	B	C	ΔH_T^0 (кДж × × моль ⁻¹)	ΔS^0 (Дж × × моль ⁻¹ × × К ⁻¹)
GaMe ₃	1372.2	9.65	33.2	33.3	99.3±1.0
GaEt ₃	1890.9	9.85	28.1	43.9	104.0±1.2
Ga(n-Pr) ₃	2435+24	10.31±0.07	-	46.6±0.5	101.7±1.3
Ga(n-Bu) ₃	2698+70	10.24±0.56	-	51.6±1.3	100.3±3.5

Таблица 3

Давление пара над растворами системы триметилгаллий-триэтилгаллий при различном содержании GaMe₃ (мол. доля)

T (К)	P (Па)	T (К)	P (Па)	T (К)	P (Па)
0.1047 мол. доли		0.4398 мол. доли		0.8063 мол. доли	
285.8	733	273.5	1809	242.8	982
294.0	933	277.1	2048	246.3	1243
299.0	1204	279.5	2368	252.8	1752
303.9	1649	283.8	2932	261.6	2858
308.5	2150	290.7	4147	264.9	3479
314.2	2784	296.8	5757	270.1	4564
319.9	3844	303.3	7589	273.7	5438
325.9	5087	308.7	9794	275.6	6141
331.6	6508	315.0	12868	278.4	7097
337.1	8237	320.6	16364	280.3	8000
343.0	10375	326.5	20575	285.9	10550
348.8	13220	332.5	25599	289.6	12650
354.5	17227	337.2	30771	293.4	15044
361.0	22063			297.6	17823
366.7	27822	0.6388 мол. доли		301.4	22016
				305.4	24809
0.2005 мол. доли		248.9	933	0.9584 мол. доли	
		255.2	1369		
283.3	1149	260.2	1713		
287.2	1385	266.1	2297	246.2	1770
292.0	1659	269.1	2682	248.1	1863
296.8	2134	273.2	3333	250.2	2208
301.6	2795	279.2	4569	260.0	3964
307.2	3763	283.0	5487	261.7	4417
312.8	4916	287.7	6950	265.8	5295
318.4	6243	292.1	8628	270.5	6866
324.0	8037	296.1	10425	272.4	7518
329.5	9884	300.2	12876	275.2	8197
333.8	12039	304.3	15326	279.3	10982
338.2	14233	308.6	18243	284.2	14192
343.8	18146	312.8	21613	291.0	19761
348.9	21713	317.1	25583	296.2	24945
353.8	26174	321.3	30073	303.0	33722
358.2	30501			306.4	38977
363.2	36228			310.0	45401

Для изученных в более узком интервале давлений три-н.-пропил- и три-н.-бутилгаллия обработка проводилась по уравнению $\lg P = -A/T + B$. Вычисленная величина теплоты испарения для триметилгаллия близка к литературной [9], для триэтилгаллия наилучшее совпадение наблюдается с данными работы [10], отличие для Ga(n-Pr)₃ (49.8 кДж·моль⁻¹) и для Ga(n-Bu)₃ (58.6 кДж·моль⁻¹) существенно по сравнению с опубликованными исследованиями [11]. Прямые участки на зависимости $P=f(T)$ отвечают полному испарению исходных количеств соединений и описываются законом Гей-Люссака. Температуру начала термораспада определяли по изменению давления пара при длительном термостатировании нуль-манометров. Подъем температуры при определении термической стабильности проводили с шагом в 1°. Установленные значения температур начала заметного процесса разложения (К): Ga(CH₃)₃ — 535, Ga(C₂H₅)₃ — 405, Ga(n-C₃H₇)₃ — 382, Ga(n-Bu)₃ — 378.5. Зависимость теплоты испарения алкилов галлия от числа атомов углерода в алкильной цепи имеет явно выраженную периодичность. Аналогичная периодичность была установлена ранее для гомологических рядов алкильных соединений цинка и кадмия [12, 13].

Значения измеренных давлений пара над различными составами конденсированной фазы системы Ga(CH₃)₃-Ga(C₂H₅)₃ (табл. 3) обработаны методом наименьших квадратов по уравнению $\lg P = -A/T + B$ (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициенты уравнения $\lg P = -A/T + B$, энтальпии ΔH_T^0 и энтропии ΔS^0 процесса испарения растворов системы Ga(CH₃)₃-Ga(C₂H₅)₃

Содержание Ga(CH ₃) ₃ (мол%)	A	B	ΔH_T^0 (кДж × моль ⁻¹)	ΔS^0 (Дж × моль ⁻¹ × К ⁻¹)
0.1047	2088.7±5	10.10±0.02	40.0±0.1	97.8±0.3
0.2005	2022.6±5	10.13±0.02	38.7±0.1	98.1±0.3
0.4398	1848.7±7	9.96±0.03	35.4±0.1	95.0±0.4
0.6388	1827.2±8	10.16±0.03	35.0±0.2	98.8±0.5
0.8063	1993.0±6	10.27±0.02	34.3±0.1	101.1±0.4
0.9584	1761.0±10	10.33±0.04	33.7±0.2	102.0±0.7

Анализ полученных результатов показал, что установленные зависимости линейны до давления 45—55 кПа. При более высоких давлениях имело место отклонение от прямой в сторону более низких давлений, что указывало на обеднение жидкой фазы по более легколетучему компоненту. Эти данные при обработке не учитывались. Веерообразный характер прямых зависимостей $\lg P = f(T^{-1})$ соответствует изменению

термодинамических свойств, отражающих взаимодействие в жидкой фазе. По экспериментальным данным были построены изотермы системы триметилгаллий—триэтилгаллий. Они указывают на значительное отклонение от закона Рауля, что отражает существенное межмолекулярное взаимодействие в растворе. Этот факт не согласуется с общепринятым положением об идеальности системы, образованной соединениями одного гомологического ряда.

Таблица 5

Давление, состав газовой фазы y_1, y_2 (мол.доля), коэффициенты активности γ_1, γ_2 и G^E/RT системы триметилгаллий—триэтилгаллий при различной температуре

Температура (К)	GaMe ₃ (мол.доля)	P (Па)	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	G ^E /RT
273.2	0.1047	280	0.7111	0.2889	0.2784	0.9550	0.1384
	0.2005	533	0.8514	0.1459	0.3038	0.9793	0.2556
	0.4398	1560	0.9642	0.0308	0.3933	0.8313	0.4941
	0.6388	2973	0.9912	0.0088	0.5187	0.6134	0.5959
	0.8063	5092	0.9988	0.0012	0.7005	0.2670	0.5427
	0.9584	7665	1.0000	0.0000	0.9585	0.0163	0.2119
298.15	0.1047	1253	0.6383	0.3617	0.2944	0.9946	0.1329
	0.2005	2226	0.8089	0.1911	0.3237	0.9775	0.2443
	0.4398	5772	0.9525	0.0475	0.4267	0.8523	0.4641
	0.6388	10797	0.9884	0.0116	0.5677	0.6012	0.5454
	0.8063	18115	0.9983	0.0017	0.7565	0.2733	0.4763
	0.9584	26633	1.0000	0.0000	0.9736	0.0314	0.1696
323.15	0.1047	4346	0.5662	0.4338	0.3023	0.9937	0.1310
	0.2005	7465	0.7610	0.2390	0.3310	0.9741	0.2390
	0.4398	17436	0.9402	0.0598	0.4575	0.8378	0.4413
	0.6388	32205	0.9855	0.0145	0.6136	0.5864	0.5048
	0.8063	52933	0.9977	0.0023	0.8018	0.2830	0.4226
	0.9584	76354	0.9999	0.0001	0.9819	0.0522	0.1403

Полученные данные по давлению насыщенного пара обработаны методом оптимизации по уравнению Вильсона. Были рассчитаны состав пара, коэффициенты активности компонентов и свободные энергии Гиббса (табл. 5). Зависимости состава пара от концентрации раствора отражают обогащение пара триметилгаллием. Это означает, что растворение Ga(C₂H₅)₃ в триметил-

тилгаллии сопровождается значительным удерживанием молекул триэтилгаллия. Наиболее отчетливую картину изменения особенностей взаимодействия можно получить из зависимости теплоты испарения от состава растворов системы. Изменение интегральной величины теплоты испарения имеет сложный характер и отражает различие координирующей роли молекул три-

метил- и триэтилгаллия в области составов 60—100 (структура I) и 0—60 (структура II) мол% $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ соответственно и реализующиеся при этом специфические взаимодействия. Растворение триметил- или триэтилгаллия во втором веществе неизбежно приводит к координации молекул второго компонента по отношению к центральной плоскости молекулы GaAlk_3 под углом в 120° в виде трех треугольников молекул триэтил- или триметилгаллия. Кроме того, еще две молекулы соединения координируются перпендикулярно плоскости исходного вещества. Таким образом, структура раствора, состоящая из тригональной бипирамиды с координацией пяти молекул GaAlk_3 , сохраняется. Принципиально молекулы GaAlk_3 различаются числом реализующихся в них разных типов донорно-акцепторного взаимодействия [14]. Так, при растворении триэтилгаллия образуются две донорно-акцепторные связи $\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и три $\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. Здесь важно отметить, что растворение $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ сопровождается повышением теплоты испарения. Последнее свидетельствует о замене пяти менее прочных донорно-акцепторных связей $\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, реализующихся в жидком триметилгаллии. Как следствие этого мы имеем основание написать неравенство

$$D_{\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3} < (2D_{\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} + 3D_{\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3})/5. \quad (1)$$

Максимальное содержание структуры с данными двумя типами донорно-акцепторных взаимодействий будет иметь место в растворе, содержащем 83.4 мол% $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. Именно при 80—100 мол% $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ растворы имеют большую теплоту испарения в сравнении с аддитивной величиной. Растворение триметилгаллия в триэтилгаллии сопровождается увеличением теплоты испарения вплоть до содержания $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, равного 17%. Это также свидетельствует о взаимодействиях в растворе, хотя они менее стабильны в сравнении с реализующимися в жидком триэтилгаллии, т.е.

$$D_{\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} > (3D_{\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} + 2D_{\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3})/5. \quad (2)$$

Поскольку в пар переходят только мономерные молекулы, можно оценить среднюю энергию диссоциации донорно-акцепторных связей, если воспользоваться теплотой испарения исходного

соединения и раствора с заданной концентрацией. Разумеется, полученные величины относятся к предельным, поскольку не учитываются слабые дисперсионные взаимодействия. Эти величины соответственно равны:

$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (мол%)	0	17.6	50	83.4	100
$\Delta H_{T_{\text{исп}}}^0$ (кДж·моль ⁻¹)	43.9	38.5	35.2	34.0	33.3
$\Delta H_{T_{\text{исп}}}^0/5$ (кДж·моль ⁻¹)	8.78	7.70	7.04	6.80	6.66

Отметим, что низкие значения энергий диссоциации позволяют отнести соответствующую структуру к сольватам, в которых величина энергии диссоциации зависит от координирующей молекулы. В тех случаях, когда роль координирующей молекулы выполняет триметилгаллий, средняя энергия диссоциации донорно-акцепторной связи на 0.9 кДж·моль⁻¹ выше в сравнении с условием выполнения роли сольватирующихся молекул (6.8 кДж·моль⁻¹). Стабилизация структуры I сольвата на данную величину обусловлена тем, что в ней присутствует на одну донорно-акцепторную связь $\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ больше [неравенство (2)]. Это свидетельствует о выполнении неравенства

$$D_{\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} > D_{\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3}, \quad (3)$$

которое одновременно указывает на относительно большую склонность триметилгаллия проявлять электронодонорные свойства в сравнении с электроноакцепторными. Минимальное значение энтропии испарения вещества приходится на состав, близкий к содержанию 50 мол% триметилгаллия с равным соотношением числа наиболее слабых донорно-акцепторных связей. Вычисленные величины энергий Гиббса иллюстрируют наличие минимума при содержании $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, равном 66.6 мол%. Данный состав выступает в качестве своеобразной точки инверсии, по обе стороны которой в растворе не реализуются специфические связи $\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ или $\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3$.

Выводы

1. Установлены $P-T$ зависимости для $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ga}(n-\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Ga}(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$, различных составов системы $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3-\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и рассчитаны теплоты и энтропии процесса испарения. По двухпараметрическому уравнению Вильсона вычислены состав пара, коэффициенты активности компонентов и значения энергии Гиббса.

2. Характерной особенностью системы выступает слабое различие в энергиях диссоциации образующихся в растворах донорно-акцепторных связей, изменение стабильности которых зависит от выполняемой молекулой роли координирующего центра или сольватной группы.

Работа финансирована Фондом фундаментальных исследований республики Беларусь.

Список литературы

- [1] Казаков В.Н., Брюхова Е.В., Брегадзе В.И. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. Вып. 1. С. 55-63.
- [2] Свєргун В.И., Беднова Л.М., Охлобыстин О.Ю., Семин Г.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. Вып. 6. С. 1449-1451.
- [3] Atta E.L., Rundle R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 12. P. 4141-4143.
- [4] Bartell L.S., Carroll B. L. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 9. P. 3076-3078.
- [5] Pauling L., Laubengauer A.W. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. N 2. P. 480-482.
- [6] Hall J.R., Woodward L.A., Ebsworth E.A. // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. N 8. P. 1249-1253.
- [7] Downs A.J., Jones R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. N 2. P. 517-520.
- [8] Sheldrick A.M., Sheldrick W.S. // J. Chem. Soc. A. 1970. N 1. P. 28-30.
- [9] Жаров В.В., Губарь Ю.Л., Грибов В.Г., Баев А.К. // Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск, 1972. С. 84-96.
- [10] Laubeugauer A.W., Gillian W.F. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 63. N 2. P. 477-479.
- [11] Hartmann H., Lautsche H. // Naturwiss. 1962. Bd 49. S. 182.
- [12] Баев А.К. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Термодинамика органических соединений». Минск, 1990. С. 3.
- [13] Соколовский А.Е. Термодинамика и термораспад алкильных соединений цинка и кадмия: Автореф. канд. дис. Минск, 1986. 21 с.
- [14] Баев А.К., Подковыров А.И. // Журнал хим. термодинамики и термохимии. 1993. Т. 2. № 1. С. 80-87.