

(АЛЛИЛАМИНО)СИЛАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. С. В. Сысоев^{а,*}, А. В. Мареев^б, И. П. Цырендоржиева^б,
Е. А. Максимовский^а, А. В. Исаков^а, О. В. Маслова^а, М. Л. Косинова^а

^а Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия

^б Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: tv@niic.nsc.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2021 г.

После доработки 11 июня 2021 г.

Принято к печати 23 июня 2021 г.

Разработаны методики получения и очистки диметилди(аллиламино)силана, этилди(аллиламино)силана и метилтри(аллиламино)силана. Индивидуальность и строение соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si спектроскопии. По данным тензиметрии, полученные соединения обладают достаточной летучестью и термической устойчивостью для использования в качестве исходных веществ при получении пленок методом химического осаждения из газовой фазы. Найдены термодинамические характеристики процесса испарения. Методом термодинамического моделирования определен состав и температурные границы возможных фазовых комплексов в равновесии с газовой фазой. Этилди(аллиламино)силан был использован для получения высокопрозрачных пленок гидрогенизированного карбонитрида кремния методом плазмохимического осаждения из газовой фазы.

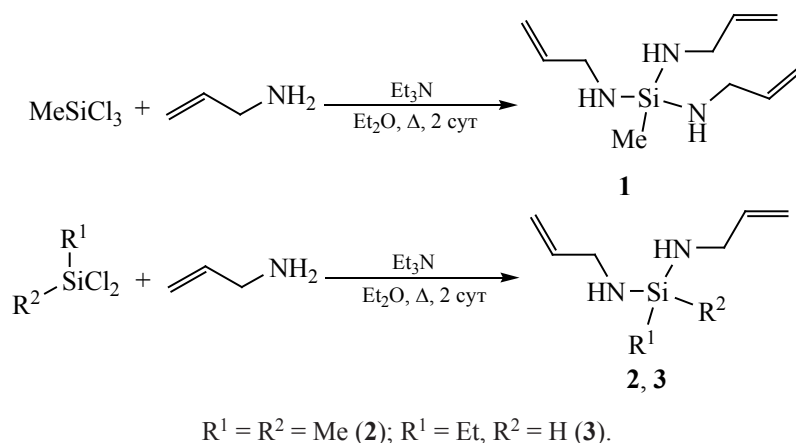
Ключевые слова: аллиламиносиланы, давление насыщенного пара, термодинамическое моделирование, система Si-C-N-H , плазмохимическое осаждение из газовой фазы, пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$

DOI: 10.31857/S0044460X2110005X

Использование метода плазмохимического осаждения из газовой фазы в синтезе новых материалов требует расширения набора исходных летучих веществ, природа которых играет важную роль при получении пленок с заданными составом и свойствами. Элементоорганические соединения кремния применяются в синтезе пленок Si-C-N-H [1, 2]. Достоинство этих реагентов – нетоксичность, стабильность, достаточная летучесть, а также присутствие в их молекулах готовых фрагментов для формирования пленок. Функциональные характеристики пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ низкая диэлектрическая постоянная, высокая твердость, терми-

ческая и коррозионная стойкость, низкий коэффициент трения, оптическая прозрачность в широком диапазоне спектра, контролируемые в широком диапазоне показатель преломления и оптическая ширина запрещенной зоны – позволяют надеяться на развитие прикладных направлений, основанных на использовании этого материала [1–5]. Карбонитриды привлекли внимание исследователей, работающих в области создания высокоэффективных литий-ионных аккумуляторов. Поиск новых анодных материалов не прекращается и изучаются обогащенные углеродом пленки SiCN , BCN , Si(B)CN [6–9]. Композит, состоящий из карбони-

Схема 1.



трида кремния и углерода в виде листов графена или кластеров графита, может быть получен из газовой фазы при разложении кремнийорганических соединений.

Соединения, используемые как исходные вещества в химическом осаждении из газовой фазы, должны обладать достаточной летучестью, быть термически устойчивыми к разложению при испарении, обладать значительной разницей температур между испарением и разложением, иметь высокую химическую чистоту, обладать длительным сроком хранения, низкой степенью опасности и

низкой себестоимостью [1]. Нами разработан синтез ряда (аллиламино)силанов, исследованы их свойства и определены возможности их использования в качестве исходных веществ при получении пленок методом плазмохимического осаждения из газовой фазы.

Метилтри(аллиламино)силан $\text{MeSi}[\text{N}(\text{H})\text{AlI}]_3$ **1**, диметилди(аллиламино)силан $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{AlI}]_2$ **2** и этилди(аллиламино)силан $\text{EtSi}(\text{H})[\text{N}(\text{H})\text{AlI}]_2$ **3** получены классическим аминированием соответствующих хлорсиланов в присутствии триэтиламина как акцептора хлороводорода (схема 1).

Аллиламиносилан **2** получен ранее [10], соединения **1**, **3** синтезированы впервые. Соединение **3**, в отличие от силанов **1** и **2**, менее стойко при хранении и перегонке, что существенно затрудняет его очистку. Это может быть связано с меньшей стабильностью гидросиланов в сравнении с их алкил- или арилзамещенными. Полученные соединения охарактеризованы с использованием набора физико-химических методов. По данным спектроскопии ЯМР, их чистота составляет не менее 99.5%.

Для характеристики веществ как реагентов в химическом осаждении из газовой фазы и выбора оптимальных условий осаждения необходимы данные по давлению насыщенного пара и термической устойчивости этих соединений. Температурные зависимости давления насыщенных паров веществ, полученные статическим методом, приведены на рис. 1.

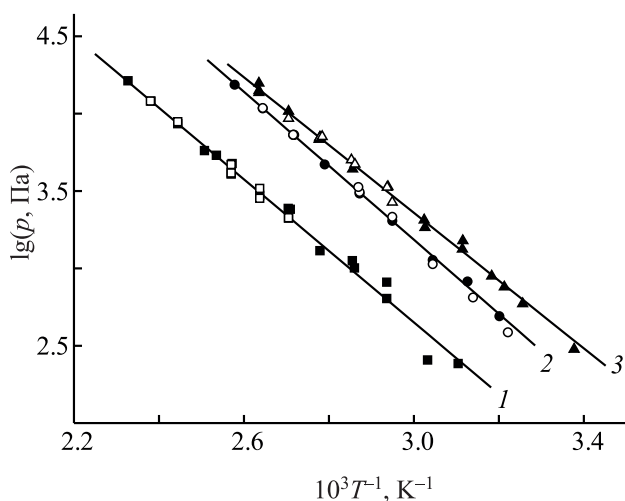


Рис. 1. Температурная зависимость давлений насыщенного пара соединений $\text{MeSi}[\text{N}(\text{H})\text{AlI}]_3$ (**1**), $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{H})\text{AlI}]_2$ (**2**), $\text{EtSi}(\text{H})[\text{N}(\text{H})\text{AlI}]_2$ (**3**). Нагревание – сплошные символы, охлаждение – светлые символы.

Таблица 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики испарения (аллиламино)силанов 1–3

| Соединение | ΔT , К | n^a | $\ln(p/p^\circ) \pm t \cdot \sigma = A - B/T$ $\sigma^2 = f(T)$ | $\Delta H(T^*)^b$, кДж/моль | $\Delta S^\circ(T^*)^b$, Дж/(моль·К) |
|--|----------------|-------|--|---------------------------------|--|
| MeSi[N(H)AlI] ₃ (1) | 322–430 | 25 | $10.56 - 5328/T$ $5736/T^2 - 27.96/T + 0.0341$ | 44.3±0.8 | 88±2 |
| Me ₂ Si[N(H)AlI] ₂ (2) | 310–388 | 18 | $12.32 - 5503/T$ $3248/T^2 - 17.79/T + 0.0244$ | 45.8±0.5 | 102±2 |
| EtSi(H)[N(H)AlI] ₂ (3) | 296–380 | 23 | $11.35 - 5470/T$ $12359/T^2 - 67.78/T + 0.0931$ | 42.0±1 | 94±3 |

^a n – число экспериментальных точек.

^b T^* – средняя температура исследованного интервала.

Соединения 1–3 обладают достаточно хорошей летучестью и термической устойчивостью в исследованном интервале температур. Соединения Me₂Si[N(H)AlI]₂ 2 и EtSi(H)[N(H)AlI]₂ 3 с одинаковой молярной массой близки по летучести и имеют существенно более высокое давление пара, чем соединение MeSi[N(H)AlI]₃ 1 с большей молярной массой. Хорошее согласие величин, полученных при нагревании и охлаждении, отсутствие остаточного давления после нагрева свидетельствуют о термической стабильности соединений 1 и 2 в исследованном температурном интервале. Соединение 3 испаряется с частичным разложением на верхней границе температурного интервала, результаты приведены с учетом соответствующих поправок.

Величины давления насыщенного пара исследованных соединений различаются на 2 порядка, что необходимо учитывать при задании температуры источника исходного вещества в процессах химического осаждения из газовой фазы. Статистическая обработка экспериментальных данных минимизацией суммы квадратов стандартизованных отклонений давлений [11] приведена в виде линейной зависимости (1). Рассчитаны температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процессов испарения соединений 1–3. Так как температурные зависимости теплоемкостей отсутствуют, величины энтальпии и энтропии процессов парообразования отнесены к средней температуре исследованного интервала (табл. 1). Систематических отклонений экспериментальных величин давления от рассчитанных не наблюдается.

$$\ln(p/p^\circ) \pm t \cdot \sigma = -\Delta_{\text{исп}}H(T)/RT + \Delta_{\text{исп}}S^\circ(T)/R. \quad (1)$$

Здесь t – коэффициент Стьюдента, σ – дисперсия рассчитанного по этому уравнению давления.

Для выбора оптимальных условий проведения осаждения из газовой фазы в проточном реакторе необходимо знать, какие конденсированные фазы и при каких условиях могут образовываться в равновесных условиях в зоне осаждения. С этой целью использован метод термодинамического моделирования, позволяющий рассчитать равновесный состав осаждаемых фаз, парциальные давления газообразных компонентов системы при варьировании в широких пределах условий проведения осаждения (температура, давление, состав реакционной атмосферы, соотношение входящих газовых потоков). Подобные расчеты проведены ранее для ряда кремнийорганических соединений [1, 12].

Один из наиболее информативных способов представления результатов термодинамического моделирования, особенно при использовании в качестве исходных реагентов элементоорганических соединений, – это построение диаграмм химического осаждения из газовой фазы, на основе которых прогнозируется состав осаждаемых фазовых комплексов в зависимости от типа реагента, условий проведения осаждения и среды, в которой его проводят. Рассчитаны диаграммы, показывающие результаты моделирования в системе Si–C–N–H в широких интервалах температур 300–1200 К, давлений 1.33–1333 Па, отношений входных потоков газов (инертный газ, H₂) и прекурсора (0–50).

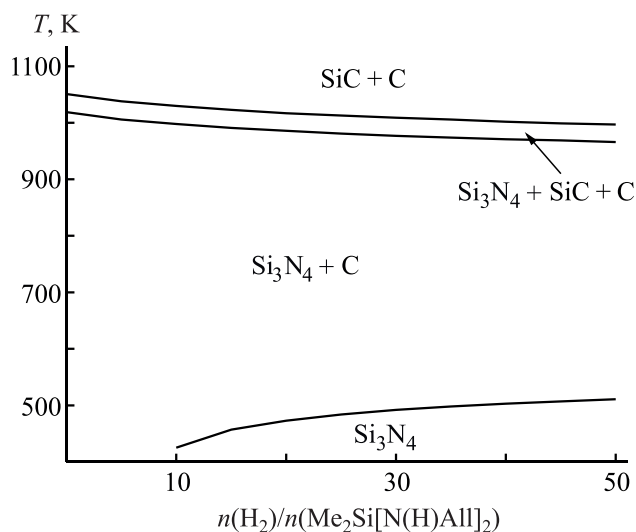


Рис. 2. Диаграмма химического осаждения из газовой фазы. Зависимость температуры фазовых границ от отношения H_2 /реагент при общем давлении в системе p 13.3 Па.

На рис. 2 приведена типичная диаграмма осаждения из газовой фазы в одинаковых по составу системах $EtSi(H)[N(H)Al]_2-H_2$ и $Me_2Si[N(H)Al]_2-H_2$. Исходные реагенты **3** и **2** выбраны для демонстрации результатов термодинамических расчетов, а также для получения пленок, потому что они обладают достаточно высоким давлением насыщенного пара и в их составе находится меньше углерода, чем в соединении **1**. Диаграмма для системы $MeSi[N(H)Al]_3-H_2$ отличается лишь более высоким количеством водорода, необходимого для образования индивидуальной фазы Si_3N_4 .

Из соединений **2** и **3** с соотношением $Si:N = 1:2(3)$ при проведении осаждения в среде водорода при заданном отношении H_2 :реагент = 5 и выше возможно получение в области низких температур чистого нитрида кремния. При повышении температуры должно происходить осаждение Si_3N_4 с примесью углерода. Как и при проведении осаждения с инертным газом-носителем или при термическом разложении, существует довольно узкая температурная область, в которой возможно совместное осаждение Si_3N_4 , SiC и C (или образование карбонитрида кремния переменного состава $SiC_xN_y:H$). При высоких температурах должна образовываться смесь $SiC-C$. Температуры фазовых

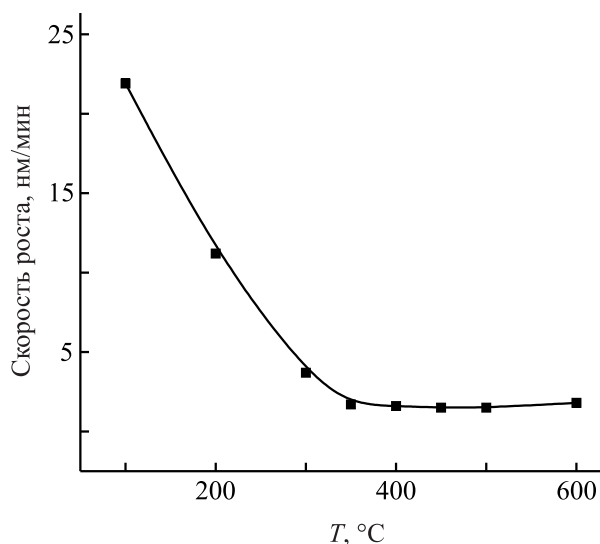


Рис. 3. Температурная зависимость скорости осаждения пленок $SiC_xN_y:H$.

границ мало зависят от соотношения Si/C и Si/H в исходном реагенте и повышаются с возрастанием общего давления в системе.

Пленки получали методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием исходной смеси паров этилди(аллиламино)силана и гелия. Изучены влияние температуры синтеза на скорость осаждения пленок, их элементный состав, морфологию поверхности и оптические свойства. Получены сплошные, однородные пленки без каких-либо особенностей, что характерно для аморфных пленок $SiC_xN_y:H$ [1]. Пленки имеют четкую границу с подложкой.

Скорость роста пленок с увеличением температуры осаждения сначала уменьшается и в интервале 623–873 К остается постоянной (рис. 3). Элементный состав пленок определяли методом энергодисперсионной спектроскопии на специально синтезированных структурах $SiC_xN_y:H/Ge(110)$. Зависимость элементного состава от температуры синтеза представлена на рис. 4. Покрытия содержат углерод, кремний, азот и кислород (методом энергодисперсионной спектроскопии не определяется водород). С возрастанием температуры осаждения количество углерода увеличивается, а доля азота и кремния снижается. Все покрытия

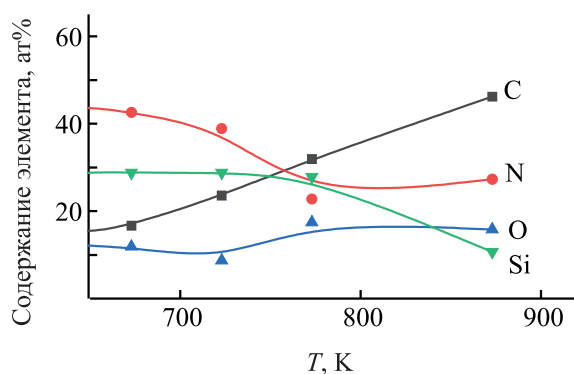


Рис. 4. Температурная зависимость элементного состава пленок.

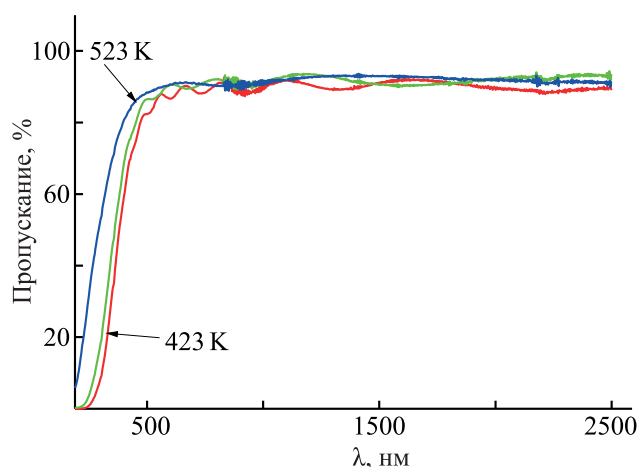


Рис. 5. Оптические спектры пропускания пленок, синтезированных в интервале температур 423–523 К.

обладают хорошими оптическими свойствами. Показатель преломления изменяется в интервале 1.57—1.73 при увеличении температуры синтеза от 373 до 773 К. Низкотемпературные пленки имеют высокий коэффициент пропускания (рис. 5). Величина оптической ширины запрещенной зоны изменяется от 2.38 до 2.60 эВ при увеличении температуры осаждения.

Совокупность всех полученных данных дает основание предполагать возможность использования (аллиламино)силанов в плазмохимическом осаждении из газовой фазы для формирования пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H (400.1 МГц), ^{13}C (100.6 МГц) и ^{29}Si (79.5 МГц) записаны на спектрометре Bruker AVANCE 400 MHz. Химические сдвиги приведены с использованием остаточных сигналов растворителя CDCl_3 (^1H и ^{13}C) или гексаметилдисилоксана (^{29}Si). Анализ методом ГХ/МС выполнены на спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A (ЭУ, 70 эВ), колонка SPB-5 (43 м \times 0.20 мм \times 0.33 мкм), газ-носитель – гелий, скорость потока – 1.0 мл/мин.

Метилтри(аллиламино)силан (1). В атмосфере аргона к смеси 23.0 г (0.40 моль) аллиламина и 40.7 г (0.40 моль) триэтиламина в 400 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли по каплям в течение 2–3 ч раствор 18.2 г (0.12 моль)

метилтрихлорсилана в 200 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь кипятили 2 сут при перемешивании, затем фильтровали. Осадок промывали 200 мл диэтилового эфира. Объединенный фильтрат упаривали, остаток фракционировали в вакууме. Выход 17.8 г (69%), т. кип. 83–85°C (400 Па). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.02 с (3H, Me), 0.74 с (3H, NH), 3.40 т (6H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.5), 4.98 д (3H, $^2J_{\text{HH}}$ 10.4), 5.15 д (3H, $^2J_{\text{HH}}$ 17.2), 5.92 м (3H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: –3.40 (Me), 43.59 (CH_2), 112.21 ($=\text{CH}_2$), 140.86 ($=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} –22.08 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 211 (3) $[\text{M}]^+$, 156 (9), 155 (9), 154 (20), 141 (14), 139 (17), 127 (13), 113 (16), 112 (10), 101 (9), 100 (73), 99 (38), 98 (100), 97 (59), 96 (13), 84 (14), 82 (13), 70 (10), 60 (13), 56 (29), 45 (10), 44 (11), 41 (14).

Диметилди(аллиламино)силан (2) получали аналогично из 28.55 г (0.5 моль) аллиламина, 50.60 г (0.5 моль) триэтиламина и 25.8 г (0.2 моль) свежеперегнанного диметилдихлорсилана. После ректификации в вакууме выход 28.77 г (84%), т. кип. 40°C (267 Па). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.05 с (6H, Me_2Si), 0.68 с (2H, NH), 3.38 т (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 5.9), 4.98 д (2H, $^2J_{\text{HH}}$ 9.9), 5.13 д (2H, $^2J_{\text{HH}}$ 17.0), 5.92 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: –1.48 (Me), 43.91 (CH_2), 112.63 ($=\text{CH}_2$), 141.02 ($=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): δ_{Si} –6.48 м. д (ср. [10]).

Этилди(аллиламино)силан (3) получен аналогично из 11.4 г (0.20 моль) аллиламина, 20.24 г

(0.20 моль) триэтиламина и 15.49 г (0.12 моль) свежеперегнанного этилдихлорсилана. Выход 12.6 г (75%), т. кип. 112–115°C (400 Па). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.58 к (2H, Et, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9), 0.81 с (2H, NH) 0.97 т (3H, Et, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9), 3.41 т (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4), 4.39 с (SiH), 4.98 д (2H, $^2J_{\text{HH}}$ 10.2), 5.14 д (2H, $^2J_{\text{HH}}$ 17.0), 5.91 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 6.55 (CH_3CH_2), 7.27 (CH_3CH_2), 44.50 (CH_2), 113.05 ($=\text{CH}_2$), 140.93 ($=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} –16.40 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 170 (2) [M] $^+$, 169 (6), 142 (15), 141 (65), 129 (9), 128 (24), 127 (23), 124 (14), 115 (14), 114 (36), 113 (62), 112 (78), 110 (14), 100 (28), 99 (38), 88 (19), 86 (100), 85 (56), 84 (99), 82 (63), 71 (11), 70 (13), 59 (18), 58 (29), 57 (40), 56 (61), 55 (12), 46 (21), 44 (34), 43 (12), 41 (33), 39 (16).

Тензиметрическое изучение испарения. Температурные зависимости давления насыщенного пара синтезированных соединений определены статическим методом с использованием стеклянного мембранного нуль-манометра ложечного типа [12, 13]. Погрешность измерения давления этим методом не превышала ± 66 Па, погрешность поддержания и измерения температуры $\pm 0.5^\circ$. Изучаемое вещество находилось в вакууме в замкнутом объеме, ограниченном чувствительной мембраной. Прогиб мембраны при изменении давления в системе с помощью механических и оптических устройств определяли относительно некоторого нулевого положения и компенсировали изменением внешнего (по отношению к мембране) давления газа, которое измеряли манометром. Для каждого соединения проводили несколько серий экспериментов, начиная от комнатной температуры в режимах нагревания и охлаждения, а для соединения $\text{EtSi}(\text{H})[\text{N}(\text{H})\text{Al}]_2\text{Z}$ – две серии экспериментов с веществом, полученным в двух разных синтезах.

Термодинамическое моделирование сажде-ния из газовой фазы. Сущность метода термодинамического моделирования и задачи расчета равновесия сводится к минимизации свободной энергии Гиббса системы при заданных соотношениях потоков элементов, определяемых составом вещества и реакционной атмосферы [14]. Полагалось, что газовые смеси подчиняются закону Дальтона, а все конденсированные фазы имеют постоянный состав. Моделирование проводили с

использованием базы данных и прикладной программы расчета равновесий Банка данных по свойствам материалов электронной техники [1, 15]. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: $\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$, $S^\circ(298\text{ K})$, $C_p^\circ = f(T)$. При выборе необходимых для вычислений величин термодинамических характеристик за основу взяты величины из фундаментального справочного издания [16].

В расчетах учитывали кристаллические фазы Si, C, SiC, Si_3N_4 и 91 молекулярную форму газовой фазы. Термодинамические характеристики тройных и четверных соединений (например, карбонитрида или оксикарбонитрида кремния) и возможных их соединений с водородом отсутствуют.

Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ получали методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы в кварцевом реакторе туннельного типа с емкостным типом возбуждения от высокочастотного генератора RFMN-300-XIII (частота 13.56 МГц), мощность ВЧ разряда 70 Вт. Парциальное давление этилди(аллиламино)силана в реакторе 2 Па, гелия 8 Па. Зону роста пленки нагревали до 373–873 К с помощью печи сопротивления. Объекты исследований представляли собой пленки (15–200 нм) на подложке размером 10×10 мм². Толщину пленок оценивали по сколу образца с помощью сканирующей электронной микроскопии. Толщину и показатель преломления пленок определяли методом нулевой монохроматической эллисометрии на приборе ЛЭФ-3М (λ 632.8 нм). Скорость роста пленки рассчитывали как отношение толщины пленки к времени ее синтеза. Типы химических связей определяли методом ИК спектроскопии. ИК спектры регистрировали на ИК фурье-спектрометре SCIMITAR FTS 2000 в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Спектры комбинационного рассеяния света получали на спектрометре Triplemate в области 400–3200 см⁻¹. Топографию поверхности пленок изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием прибора JEOL JSM 6700F. Химический состав пленок исследовали методом энергодисперсионной спектроскопии с использованием приставки EX_23000BU к микроскопу JEOL JSM 6700F. Детектирование исследуемых пленок проводили при действии пучка элек-

тронов с энергией 5 кэВ. Спектры пропускания в видимой области записывали на спектрофотометре Shimadzu UV_3101PC в диапазоне 200–2000 нм.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сысоев Сергей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1932-6812>

Мареев Александр Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1554-7722>

Максимовский Евгений Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1555-2719>

Косинова Марина Леонидовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3517-3484>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность В.Р. Шаяпову и И.В. Юшиной (Институт неорганической химии СО РАН) за исследование пленок методами эллипсометрии и спектрофотометрии.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ-BRICS №18-53-80016, синтез соединений и разработка плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (тензиметрические исследования, моделирование химического осаждения из газовой фазы).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Ф.А., Воронков М.Г., Борисов В.О., Игуменов И.К., Каичев В.В., Кеслер В.Г., Кириенко В.В., Кичай В.Н., Косинова М.Л., Кривенцов В.В., Лебедев М.С., Лис А.В., Морозова Н.Б., Никулина Л.Д., Рахлин В.И., Румянцев Ю.М., Смирнова Т.П., Суляева В.С., Сысоев С.В., Титов А.А., Файнер Н.И., Цырендоржиева И.П., Чернявский Л.И., Яковкина Л.В. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники. Серия «Интеграционные проекты СО РАН». Вып. 37. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2013. 176 с.
2. Silicon Carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices / Ed. M. Mukherjee. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. 546 p.
3. Katamune Y., Mori H., Morishitab F., Izumi A. // Thin Solid Films. 2020. Vol. 695. P. 137750. doi 10.1016/j.tsf.2019.137750
4. Wrobel A.M., Uznanski P. // Plasma Process Polym. 2021. Vol. 18. Article no. e2000240. doi 10.1002/ppap.202000240
5. Wrobel A.M., Uznanski P. Plasma Process Polym. 2021. Vol. 18. Article no. e2000241. doi 10.1002/ppap.202000241
6. Reinold L.M., Yamada Y., Graczyk-Zajac M., Munakata H., Kanamura K., Riedel R. // J. Power Sources. 2015. Vol. 282. P. 409. doi 10.1016/j.jpowsour.2015.02.074
7. Graczyk-Zajac M., Wimmer M., Neumann C., Riedel R. // J. Solid State Electrochem. 2015. Vol. 19. P. 2763. doi 10.1007/s10008-015-2814-y
8. Bhat Sh., Sasikumar P.V.W., Molina-Luna L., Graczyk-Zajac M.J., Kleebe H.-J., Riedel R. // C (J. Carbon Res.). 2016. Vol. 2. P. 9. doi 10.3390/c2020009
9. Bhandavat R., Singh G. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 5092. doi 10.1021/am3015795
10. Kraushaar K., Herbig M., Schmidt D., Wagler J., Bohme U., Kroke E. // Z. Naturforsch. 2017. Bd 72. S. 909. doi 10.1515/znb-2017-0149
11. Титов В.А., Коковин Г.А. // Сб. науч. тр. «Математика в химической термодинамике» / Под ред. Г.А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98.
12. Ermakova E.N., Sysoev S.V., Nikulina L.D., Tsyrendorzhieva I.P., Rakhlin V.I., Kosinova M.L. // Thermochim. Acta. 2015. Vol. 622. P. 2. doi 10.1016/j.tca.2015.02.004
13. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 44.
14. Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A., Titov A.A., Kuznetsov F.A. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 293. P. 11.
15. Киселева Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений: использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. С. 13.
16. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С., Бергман Г.А., Байбуз В.Ф., Иорши В.С., Аристова Н.М., Вдовин В.Н., Горбов С.И., Горохов Л.Н., Гусаров А.В., Демидо-

ва М.С., Дорофеева О.В., Ежов Ю.С., Ефимов М.Е., Ефимова А.Г., Ефремов Ю.М., Цицерман В.Ю., Кулемза В.А., Куратова Л.Ф., Леонидов В.Я., Московская М.Ф., Назаренко И.И., Осина Е.Л., Пржевальский И.Н., Рogaцкий А.Л., Ртищева Н.П., Рябо-

ва В.Г., Сидорова И.В., Толмач П.И., Томберг С.Э., Фокин Л.Р., Хайт Ю.Г., Хандамирова Н.Э., Ходеев Ю.С., Шенявская Е.А., Юрков Г.Н., Якобсон А.Я., Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1979. Т. 2. Кн. 2. 395 с.

(Allylamino)silanes: Synthesis, Properties and Prospects of Use in Producing New Materials

S. V. Sysoev^{a,*}, A. V. Mareev^b, I. P. Tsyrendorzhiyeva^b, E. A. Maksimovskiy^a, A. V. Isakov^a, O. V. Maslova^a, and M. L. Kosinova^a

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^b Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

*e-mail: tv@niic.nsc.ru

Received June 11, 2021; revised June 11, 2021; accepted June 23, 2021

Methods for the preparation and purification of dimethyldi(allylamino)silane, ethyldi(allylamino)silane, and methyltri(allylamino)silane were developed. The individuality and structure of the compounds were confirmed by the data of elemental analysis, IR and ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR spectroscopy. According to tensimetric data, the obtained compounds have sufficient volatility and thermal stability to be used as starting materials in the production of films by chemical vapor deposition. The thermodynamic characteristics of evaporation were found. The composition and temperature boundaries of possible phase complexes in equilibrium with the gas phase were determined by the method of thermodynamic modeling. Ethyldi(allylamino)silane can be used to obtain highly transparent films of hydrogenated silicon carbonitride by plasma chemical vapor deposition.

Keywords: allylamino silanes, saturated vapor pressure, thermodynamic modeling, Si–C–N–H system, plasma-chemical vapor deposition, SiC_xN_y:H films