The optimum conditions for one- and two-step synthesis of glycidyl ethers have been given.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка 54-141710 (1979), Япония/*Судзуки Акио, Хоясэ Иосио, Танака Ватару*— РЖХ, 1980, № 18, Н30П.
2. Заявка 60-126277 (1985), Япония/*Каваками Харухико, Ватанабэ Сумисукэ, Тасуда Такиёси, Суэдзаки Юко* — РЖХ, 1986, № 13, Н30П.
3. Пат. 128141 (1985), ПНР/*Fcerster Werner, Klerszncki Tagbusz, Szeja Wieslaw* — РЖХ, 1986, № 14, Н33П.
4. Авт. свид. 578312, СССР/*Сорокин В. Т., Дараган А. Н., Косолап Г. И.* — Бюлл. изобр., 1977, № 40.
5. *Морлян Н. М., Мурадян А. Г., Киракосян Д. Е.* — Методы получения хим. реактивов и препаратов. М., Химия, 1971, вып. 23, с. 33.
6. Технологический регламент производства аллилглицидилового эфира на ЕрЗХР, 1988, с. 7.
7. Заявка 61-178974 (1986), Япония/*Мидзумото Сэйдзи, Хорикава Такэси*—РЖХ, 1987, № 15, Н30П.
8. *Ржаницина Н. М., Полковникова А. Г., Маркина Н. Г., Крамер А. Я., Колчин И. К.* — Хим. пром., 1973, № 12, с. 893.
9. Авт. свид. 658132 (1979), СССР/*Конов В. В., Кукарникова Р. Л.* — РЖХ, 1979, № 22, Н31П.
10. *Степанян М. М., Варданян В. Д., Гуськов А. К., Егоренков А. А., Литвинцев И. Ю., Румянцева Ю. Г., Торосян Г. О.* — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 6, с. 410.
11. Авт. свид. 1621462 (1990), СССР/*Степанян М. М., Варданян В. Д., Литвинцев И. Ю., Салунов В. Н., Егоренков А. А., Румянцев Ю. Г., Торосян Г. О., Хачатрян В. Т., Денисенков В. С.* — Бюлл. изобр., 1991, № 2.
12. Авт. свид. 1618746 (1990), СССР/*Егоренков А. А., Румянцева Ю. Г., Литвинцев И. Ю., Салунов В. Н., Варданян В. Д., Степанян М. М., Хачатрян В. Т., Артемьев В. С., Торосян Г. О.* — Бюлл. изобр., 1991, № 1.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 183—186 (1991 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127:542.941.4:546.281

ЛЕГИРОВАНИЕ ПАРАМИ ФОСФОРА ПРИ ОСАЖДЕНИИ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А. К. АПОЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, В. М. БЕЙБУТЯН, А. Г. ГАСПАРЯН и Г. Р. ОГАНЕСЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 12 V 1989

Общепринятым способом легирования пленок аморфного кремния (α—Si:H) с целью получения полупроводникового слоя с n-типом проводимости является введение в реакционную смесь добавок фосфина [1—3]. В настоящей работе поставлена задача разработать метод осаждения пленок (α—Si:H) с помощью белого фосфора, который имеет давление паров, достаточное для легирования пленок, в широ-

ком диапазоне температур. Использование белого фосфора в качестве легиранта обусловлено тем, что стандартно применяемый PH_3 обладает повышенной взрывоопасностью, дефицитен. Другим фактором, обусловливающим целесообразность использования паров белого фосфора, является возможность избежать известных технических затруднений при составлении газовых смесей с концентрацией легиранта до долей процента.

Методика и результаты эксперимента

Опыты проводили на вакуумно-струевой установке в плазмохимическом режиме. Силан подавался в цилиндрический кварцевый реактор ($d = 6{,}0$ *см*) через систему понижения давления и регулировки потока. Входная часть реактора имела коническую форму, что обеспечивало плавное расширение потока газа перед входом в реакционную зону. Кварцевый реактор со специальными стабилизаторами для гашения плазмы вне реакционной зоны [4, 5] нагревался электропечью. Использовали ВЧ- ($\nu = 40$ *мГц*) и СВЧ- ($\nu = 2350$ *мГц*) генераторы, электроды которых устанавливали на внешней поверхности реакционного сосуда. Перед входной частью реактора устанавливали термостатированный смеситель специальной конструкции для нормированного количества легиранта—белого фосфора. Таким образом, поступающий в реактор газ предварительно смешивался с парами белого фосфора. В различных сериях опытов температуру и давление в реакторе варьировали в диапазоне $473 \div 673$ К и $0{,}1 \div 0{,}5$ *торр*, соответственно. Использовали ситаловые подложки, которые помещались в реактор на специальной подставке.

Результаты опытов показали, что уже небольшие концентрации фосфора в реакционной смеси существенно понижают удельное сопротивление пленок (ρ), измеряемое с помощью четырехзондовой методики [6]. Например, при $T_0 = 473$ К, $P_0 = 0{,}5$ *торр* и температуре смесителя 273 К (давление паров фосфора в этих условиях, согласно [7], составляет 0,0014 *торр*), осаждаемые слои аморфного кремния имеют n-тип проводимости, $\rho = 4 \cdot 10^2$ *Ом·см*, а нелегированных пленок равен 10^6 *Ом·см*. Характерно, что легирование осаждаемых слоев осуществляется лишь при использовании комбинированного инициирования с помощью ВЧ- и СВЧ-генераторов.

В настоящей работе с целью выявления спиновых характеристик пленок, осаждаемых из смеси силана с фосфором, опыты проводили на вакуумно-струевой установке, стыкованной к радиоспектрометру «ЭПР-1306». Реактором служила трубка ($d = 1{,}0$ *см*) из оптического кварца, помещенная в резонатор прибора. Перед реактором устанавливался термостатированный смеситель с белым фосфором. Реактор нагревался электропечью вне резонатора ЭПР. Электроды ВЧ-генератора помещались с внутренней стороны печи. В качестве рабочего газа использовали смесь силана с аргоном.

Характерно, что в отсутствие потока газов зажигание пламени приводит к образованию дефектов на поверхности кварцевого реак-

тора (рис., а). При проведении опытов, во время которых поток силана с аргоном проходил через смеситель с парами фосфора, наряду с атомарным водородом регистрировали сложный ЭПР спектр, (рис., б), отражающий спиновое состояние как атомов и радикалов в

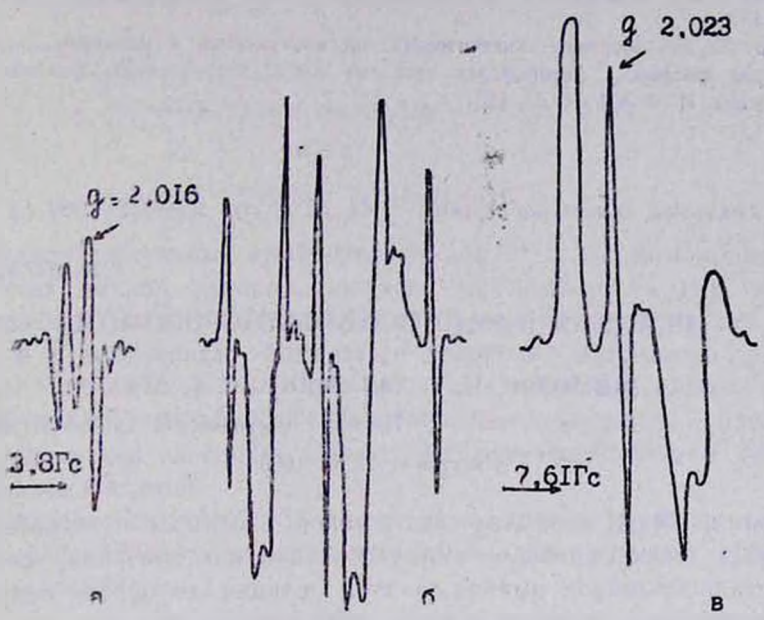

Рис. а – ЭПР спектр кварцевого реактора, обработанного плазмой в отсутствие газов. б – ЭПР спектр регистрированный по ходу плазмохимической реакции смеси 91,86% Ar + 5,0% SiH_4 + 0,14% P_4 при $P_0 = 1{,}0$ *торр* и $T_0 = 473$ К. в – ЭПР спектр осажденной твердой структуры.

объеме, так и твердофазного продукта, образующихся по ходу плазмохимической реакции. После прекращения опыта и откачки реактора до 10^{-2} *торр* записывали спектр осажденной твердой структуры (рис., в). Последующий напуск в реактор кислорода или воздуха приводит к исчезновению спектра, представленного на рис. в. Отметим, что спектр твердой фазы по своим параметрам существенно отличается от спектров i—α-Si:H, зарегистрированных нами в отдельных сериях опытов (см. также [8]). Вместе с тем, сопоставление полученных нами данных с результатами работ, в которых идентифицированы ЭПР спектры атомарного фосфора в матрице аргона при низкой (4К) температуре [9] и продуктов окисления P_4, позволяет предположить, что в осажденной структуре присутствуют лабильные продукты реакции силана с фосфором.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Spear W. E., Le Comber P. G.* — Solid State Comm., 1975, v. 17, № 9, p. 1193.
2. Аморфные полупроводники/под ред. М. Бродски, М., Мир, 1982.
3. Физика гидрогенизированного аморфного кремния, вып. I; Структура, приготовление и приборы/под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. М., Мир, 1987.
4. *Азатян В. В., Арутюнян Г. А.* — ДАН СССР, 1987, т. 238, № 1, с. 119.

5. *Апоян А. К., Арцруни Г. К., Арутюнян Г. А., Налбандян А. Б.* — ФГВ, 1989. № 2, с. 56.
6. *Valds L. B.* — P.o.. Tre., 1954, v. 42, № 2, p. 4 0.
7. *Dainton F. S., Kimberly J.* — Trans. Farad. Soc., 1950, v. 46, p. 912.
8. *Knghts J. C., Biegelson D. K., Solomon J.* — Solid State Comm., 1977, v. 22, p. 133.
9. *Сорока Л. Б.* — Изучение кинетических закономерностей и механизма окисления паров фосфора. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Москва, ИХФ АН СССР, 1981.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 186—188 (1991 г.)

УДК 547.435.546.14

РЕАКЦИЯ β-АМИНОСПИРТОВ С БРОМОМ

Г. С. МИКАЕЛЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армении, Ер

Поступило 27 VI 1990

Бромирование алифатических аминов, в отличие от непредельных и ароматических аминов, не имеет практического значения, поскольку, кроме гидробромидов аминов, в этой реакции не образуются какие-либо стабильные бромсодержащие продукты.

Согласно литературе, на холоду (—20 или —60°) первичные, вторичные и третичные амины образуют с галогенами комплексные соли, которые при комнатной температуре подвергаются многообразным превращениям. Применение избытка брома ведет к образованию пербромидов. При бромировании триэтиламина избытком брома, наряду с основным продуктом, гидробромидом триэтиламина, выделены N,N-дибромдиэтил- и N,N-трибромдиэтилацетамиды [1—5].

Было интересно установить, влияют ли функциональные группы, например, ОН-группа аминоспиртов или СООН-группа в аминокислотах, на ход реакции бромирования. В качестве объекта исследования были избраны β-аминоспирты, в которых гидроксильная и аминогруппы образуют меж- и внутримолекулярные водородные связи, которые, возможно, могли бы повлиять на стадию образования N-бромаммоний-бромида [6].

Согласно данным эксперимента, при взаимодействии моно-, ди- и триэтаноламинов, а также диалкиламиноэтанолов с бромом в соотношении 2:1 в сухом четыреххлористом углероде при комнатной температуре образуются гидробромиды этих аминоспиртов с выходом 55—95% (табл.). Высокие выходы гидробромидов можно объяснить различными превращениями промежуточно образующихся N-бромаминов, нестойких при комнатной температуре [5], а также бромированием по β-углеродным атомам, сопровождающимися выделением бромистого водорода [3].

Реакцию первичных и вторичных аминоспиртов I можно представить схемой, включающей первоначальное образование бромаммоний-