

На правах рукописи



МАКАРЕНКО Александр Михайлович

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ
ПАРООБРАЗОВАНИЯ MOCVd ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НА
ПРИМЕРЕ β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ(III)**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Жерикова Ксения Васильевна

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор
Станкус Сергей Всеволодович
ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

кандидат химических наук, доцент
Тимошкин Алексей Юрьевич
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего
кафедрой общей и неорганической химии

Ведущая организация:
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Защита состоится «18» сентября 2024 г. в 12 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/>

Автореферат разослан «27» июня 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Развитие современных нанотехнологий требует создания новых материалов с прецизионным контролем соотношения компонентов в составе. Методы химического газофазного осаждения (MOCVD) – необходимый и многофункциональный инструмент для разработки инновационных материалов и структур, находящихся в центре внимания высокотехнологичных процессов. Фактический прогресс MOCVD объясняется возможностью изготовления на непланарных объектах как простых (металлических, оксидных и др.) тонких плёнок, так и многокомпонентных новых гибридных моно- и гетероструктур, слоёв интерметаллических оксидов и т. д. для нанoeлектроники, силовой электроники, медицины, космической промышленности, экологии. Успешная реализация газофазных процессов зависит от физико-химических свойств исходного соединения (предшественника). Основное внимание уделяют его термической устойчивости и летучести, количественным выражением которой в случае металлокомплексов является давление паров вещества при заданной температуре и/или стандартная мольная энтальпия и энтропия его сублимации или испарения. Одними из наиболее часто используемых предшественников MOCVD являются комплексы β -дикетонатов металлов, поскольку, во-первых, они обладают необходимым набором термических свойств, который можно легко подстраивать под технологические задачи путём введения разнообразных заместителей (R^1 , R^2 , R') в структуру иона лиганда ($[R^1C(O)(R')C(O)CR^2]^-$), и, во-вторых, представители этого класса соединений, как правило, синтетически доступны, стабильны на воздухе и нетоксичны.

При организации процессов с прецизионным контролем соотношения компонентов в составе осаждаемого материала предъявляют особые требования к качеству термодинамических данных по процессам парообразования предшественника(ов). Однако имеющиеся в литературе экспериментальные величины по давлению паров β -дикетонатов металлов существенно разнятся (в десятки раз) и, зачастую, получены в узких температурных интервалах. Методика, базирующаяся на корреляциях «структура-свойство», позволит разрешить конфликт данных и получить набор взаимосогласованных надёжных величин по энтальпиям и энтропиям сублимации, испарения и плавления соединений, которые могут быть рекомендованы для использования в практических целях контролируемого парообразования предшественника MOCVD. Разработка такой методики возможна только на основе систематизации термодинамических данных, как уже существующих, так и новых, по тщательно подобранному ряду соединений.

В классе β -дикетонатов металлов монолигандные *трис*-комплексы – наиболее оптимальные для развития термодинамического подхода объекты. Ацетилацетонаты металлов(III) представлены обширным рядом соединений,

по которым существуют необходимые данные, что позволяет проследить изменения термических свойств комплексов в зависимости от природы центрального атома от алюминия до иридия. Анализ имеющихся термодинамических данных и получение новых по серии β -дикетонатов скандия(III) способствуют выявлению влияния органической составляющей на термические свойства соединений при многократном варьировании заместителей. Выбор скандия в качестве центрального атома обусловлен несколькими причинами. Скандий достаточно легко образует с β -дикетонами монолигандные *трис*-комплексы, стабильные при хранении и нагревании, что значительно облегчает получение точных данных по трём важным фазовым переходам – сублимации, испарению и плавлению. С практической точки зрения достоверные термодинамические данные о парообразовании β -дикетонатов скандия(III) приобретают актуальность при получении многокомпонентных Sc-содержащих материалов в процессах MOCVD. Среди наиболее перспективных – высокоэмиссионные покрытия нового поколения на основе оксида магния, легированные оксидом скандия. В связи с тем, что улучшение рабочих характеристик материала возможно лишь при контролируемом содержании добавки на молекулярном уровне, важность термодинамики парообразования предшественников существенно возрастает.

Таким образом, систематическое исследование термических свойств β -дикетонатов скандия(III) и других металлов актуально как с точки зрения установления фундаментальных взаимосвязей «структура-свойство», которые составят основу методики проверки термодинамических данных, так и в аспекте контролируемых условий парообразования предшественников в процессах MOCVD.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на широкое применение β -дикетонатов металлов в качестве предшественников MOCVD, эксперименты по осаждению зачастую проводят в эмпирически подобранных условиях. Это связано с существенным разбросом данных по ключевым свойствам комплексов, а именно давлению насыщенных паров и термодинамическим характеристикам их парообразования. Для разрешения конфликта данных в области органических молекул активно используют подходы на основе эмпирических взаимосвязей термохимических и термодинамических свойств между семействами соединений с привлечением принципов групповой аддитивности. Однако в случае металлосодержащих комплексов систематическая работа в этом направлении начата только в 2018 году в ИНХ СО РАН к.х.н. Жериковой К. В. на примере комплексов железа: ферроцене и его алкилпроизводных и *трис*- β -дикетонатов. Необходимым условием дальнейшего развития подходов является расширение набора верифицированных термодинамических данных по комплексам как с различными металлами, так и с разными лигандами.

Цель работы: разработка методики проверки термодинамических данных по давлению насыщенных паров и энтальпиям сублимации, испарения

и плавления на достоверность на основе системного исследования β -дикетонатных комплексов скандия(III) и других металлов(III) – предшественников для процессов MOCVD. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- синтез и очистка летучих комплексов металлов(III) с β -дикетонами с различными типами заместителей в лигандах;
- изучение термического поведения соединений скандия(III) в конденсированной фазе в зависимости от состава лигандов;
- измерение температурных зависимостей давления насыщенных паров β -дикетонатов скандия(III) и других металлов;
- получение термодинамических характеристик процессов парообразования и плавления комплексов скандия и других металлов;
- расширенный анализ совокупности имеющихся и полученных термодинамических данных и их стандартизация;
- определение тенденций изменения термических свойств от строения в рядах β -дикетонатов скандия(III) и других металлов и определение достоверного массива взаимосогласованных термодинамических величин по энтальпиям и энтропиям фазовых переходов соединений;
- использование термодинамических данных в рамках контролируемого парообразования предшественников MOCVD на примере нанесения высокоэмиссионных плёнок системы Mg-Sc-O.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование термических свойств по широкому ряду β -дикетонатов скандия(III). Синтезированы и охарактеризованы пять новых комплексов скандия(III). Измерены температурные зависимости теплоёмкости твёрдой фазы 3 соединений скандия(III). Проведены тензиметрические эксперименты и получены новые данные по процессам парообразования 14 комплексов (давление насыщенных паров, энтальпии и энтропии сублимации и испарения). Впервые определены величины энтальпий и энтропий плавления 5 соединений. Получен набор взаимосогласованных величин энтальпий и энтропий сублимации, испарения и плавления при 298,15 К β -дикетонатов скандия(III) и иридия(III) и ацетилацетонатов металлов(III). Предложена и протестирована методика проверки термодинамических данных на достоверность на основе линейных корреляций стандартизованных величин энтальпий испарения изолигандных комплексов металлов. Изучено влияние центрального атома ряда ацетилацетонатов металлов(III) на термодинамические характеристики их парообразования. При осаждении покрытий смешанных оксидных плёнок системы Mg-Sc-O впервые использован процесс MOCVD с контролируемым парообразованием предшественников, получены плёнки с эмиссионными характеристиками, сравнимыми и выше, чем у плёнок оксида магния.

Теоретическая и практическая значимость работы. Синтезированные новые соединения скандия дополнили базу предшественников MOCVD. Полученные новые данные о термических свойствах ряда β -дикетонатов

скандия(III) с различными заместителями в лигандах (C_2F_5 , C_3F_7 , $CH(CH_3)_2$ и другие) и ацетилацетонатов металлов(III) пополнили базу физико-химических свойств соединений для процессов MOCVD. Достоверные термодинамические характеристики парообразования ряда комплексов скандия(III) и иридия(III), а также ацетилацетонатов металлов(III) при стандартной температуре являются справочными величинами и могут быть использованы при контроле условий парообразования предшественников в процессах MOCVD. Выявленные линейные корреляции между величинами энтальпий испарения в рядах β -дикетонатов металлов(III) открывают возможность проверки термодинамических данных по процессам парообразования комплексов данного типа на достоверность. Данный подход может быть перенесён и на другие классы металлосодержащих соединений.

Методология и методы исследования. Объектами исследования в данной работе являлись β -дикетонаты скандия(III) и других металлов(III). Методология исследования представляет собой синтез и характеристику ряда комплексов скандия(III) и ацетилацетонатов металлов(III) набором физико-химических методов, а именно элементным анализом, ЯМР-спектроскопией, рентгенофазовым анализом и масс-спектрометрией. Термические свойства в конденсированной фазе исследованы методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрией. Тензиметрические эксперименты проведены методом потока и статическим методом с мембранным нуль-манометром. Осаждение покрытий выполнено методом химического осаждения из газовой фазы. Образцы плёнок охарактеризованы сканирующей электронной микроскопией и энергодисперсионной спектроскопией, их эмиссионные характеристики определены измерением коэффициента вторичной электронной эмиссии.

На защиту выносятся:

- данные по синтезу и характеристике новых β -дикетонатов скандия(III);
- результаты термического исследования конденсированной фазы комплексов скандия(III);
- экспериментальные данные по давлению насыщенных паров, энтальпиям и энтропиям парообразования β -дикетонатов скандия(III) и ацетилацетонатов металлов(III);
- набор взаимосогласованных величин энтальпий и энтропий субlimации, испарения и плавления при 298,15 К β -дикетонатов скандия(III) и иридия(III), а также ацетилацетонатов металлов(III);
- подходы к проверке термодинамических данных β -дикетонатов металлов(III) на достоверность;
- условия осаждения плёнок оксида магния, легированного оксидом скандия, в процессе MOCVD и данные по исследованию их эмиссионных свойств.

Личный вклад автора. Синтез, выделение и очистка исследуемых соединений; сбор, стандартизация и анализ литературных термодинамических данных и получение покрытий в условиях МOCVD выполнены диссертантом лично. Автор принимал непосредственное участие в измерении температурных зависимостей давления насыщенных паров соединений методом потока. Обработка и интерпретация данных термогравиметрии и тензиметрических экспериментов осуществлена автором. Постановка цели и задач исследования, обсуждение результатов работы, разработка методики проверки термодинамических данных на достоверность и формулировка выводов проведены совместно с научным руководителем. Статьи подготовлены совместно с соавторами.

Степень достоверности результатов. Достоверность представленных результатов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования. Результаты тензиметрических экспериментов, полученные на разных установках, согласуются в пределах погрешностей методов. Величины полученных в работе стандартизованных термодинамических характеристик сублимации, испарения и плавления взаимосогласованны. Материалы исследования опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы представлены автором на 12 конференциях и семинарах: XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Санкт-Петербург, 2019), Пятый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения 2020» (Новосибирск, 2020), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (Москва, 2020), 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures») (Новосибирск, 2020), International Symposium on Hybrid Materials and Processing (Пусан, 2020), Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy 2021 Virtual and 4th Annual Energy Harvesting Society Meeting 2021 (Virtual, 2021), The International Symposium on Chemical Thermodynamics for Young Researchers (Лаурино, 2022), Шестой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения 2022» (Новосибирск, 2022), XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Казань, 2022), 15-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2023), Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.ф.-м.н., профессора Станислава Васильевича Борисова (Новосибирск, 2023), Седьмой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения 2024» (Новосибирск, 2024).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в российских и международных рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК и индексируемых в международных системах научного

цитирования Scopus и Web of Science и 12 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Соответствие специальности 1.4.4 Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов» и п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 157 страницах, содержит 35 рисунков и 14 таблиц. Рукопись состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, списка литературы, содержащего 236 ссылок, приложения на 20 страницах.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) при поддержке проекта РНФ № 22-23-20182 «Термодинамика фазовых переходов бета-дикетонатов индия(III) и скандия(III) как фундаментальная основа процесса химического газофазного осаждения высокоэмиссионных покрытий новых составов». Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-15-00222 «Новые классы онкологических имплантируемых устройств с композиционными покрытиями из благородных металлов».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** представлены актуальность и степень разработанности темы диссертации, сформулирована цель и определены задачи работы, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость и методология исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы, состоящему из четырёх основных частей. В первой представлена информация о термическом поведении β -дикетонатов металлов(III) в конденсированной фазе, их устойчивости, фазовых переходах, а также данные по теплоёмкости комплексов, которые необходимы для стандартизации термодинамических характеристик. Во второй рассмотрены методы измерения давления насыщенных паров и термодинамических характеристик парообразования β -дикетонатов металлов(III), их преимущества и недостатки, а также собраны данные, полученные с помощью этих методов. Третья часть посвящена обсуждению способов оценки $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}}$, $C_{p,m}^{\text{о}}$ органических соединений и металлокомплексов, которые используют для отнесения энтальпий и энтропий парообразования к единой температуре (298,15 К). В четвёртой части собрана информация по имеющимся подходам к выявлению корреляционных зависимостей в различных классах органических соединений и металлокомплексов.

Во **второй** главе приведены перечень оборудования и реактивов, методики синтеза β -дикетонатов Sc(III) и ацетилацетонатов Al(III), Cr(III), Sc(III), In(III) и данные элементного анализа на C, H, F и ^1H ЯМР-спектроскопии полученных соединений, а также описаны условия осаждения плёнок системы Mg-Sc-O.

В **третьей** главе обсуждены полученные в работе результаты.

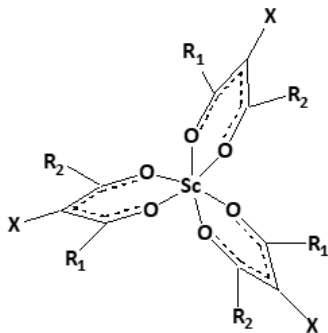
В завершении работы представлены заключение, основные результаты и выводы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обозначения β -дикетонатных лигандов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Обозначения β -дикетонатных лигандов.

Лиганд	R ₁	R ₂	X
acac	CH ₃	CH ₃	H
tfac	CH ₃	CF ₃	H
hfac	CF ₃	CF ₃	H
ptac	CF ₃	^t Bu	H
thd	^t Bu	^t Bu	H
tfhd	^t Bu	^t Bu	F
Meacac	CH ₃	CH ₃	CH ₃
pac	CH ₃	^t Bu	H
dfac	CH ₃	CHF ₂	H
ba	CH ₃	Ph	H
dbm	Ph	Ph	H
btfac	CF ₃	Ph	H
5Fac	CH ₃	C ₂ F ₅	H
7Fac	CH ₃	C ₃ F ₇	H
5Htfac	CF ₃	C ₂ H ₅	H
7Htfac	CF ₃	ⁱ Pr	H



Синтез и характеристика комплексов

Синтез β -дикетонатов Sc(III) и ацетилацетонатов Al(III), Cr(III), Sc(III), In(III) (14 соединений, 5 новых) проводили путём взаимодействия соли металла с β -дикетоном в присутствии щелочи во всех случаях, за исключением комплекса Sc(hfac)₃. Порядок добавления реагентов, их соотношение, выбор растворителя и способы выделения варьировали в зависимости от физико-химических свойств целевого комплекса, в том числе его термической устойчивости, подбирая наиболее оптимальные. Выходы после очистки составляли 40-80%, чистота соединений $\geq 99\%$. Согласно данным рентгенофазового анализа полученные ацетилацетонаты металлов(III) являются однофазными. Мономерное строение комплексов в газовой фазе подтверждено масс-спектроскопией и статическим методом в условиях ненасыщенных паров.

Исследование термических свойств комплексов в конденсированной фазе

В условиях термогравиметрического (ТГ) эксперимента соединения Sc(III) переходят в газовую фазу количественно, потеря массы составила > 96%. Получен следующий качественный ряд летучести (температура при 50% потере массы): $\text{Sc}(\text{hfac})_3$ (95°C) >> $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$ (147°C) \geq $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ (159°C) \approx $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$ (160°C) \approx $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$ (160°C) \approx $\text{Sc}(\text{dfac})_3$ (163°C) \approx $\text{Sc}(\text{ptac})_3$ (163°C) \geq $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$ (170°C) > $\text{Sc}(\text{pac})_3$ (198°C) \approx $\text{Sc}(\text{thd})_3$ (203°C) \approx $\text{Sc}(\text{acac})_3$ (206°C) > $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ (239°C) >> $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ (279°C). Среди нефторированных комплексов замена метильной группы на один или два *трет*-бутильных заместителя ($\text{Sc}(\text{acac})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{pac})_3/\text{Sc}(\text{thd})_3$) не оказывает существенного влияния на летучесть, в то время как введение CH_3 -группы в углерод металлоцикла ($\text{Sc}(\text{acac})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{Meacac})_3$) приводит к понижению последней. Введение CF_3 -группы последовательно увеличивает летучесть ($\text{Sc}(\text{acac})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{tfac})_3/\text{Sc}(\text{ptac})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{hfac})_3$), самым летучим комплексом является соединение с симметричным фторированным β -дикетоном ($\text{Sc}(\text{hfac})_3$). Влияние CF_3 -группы оказалось превалирующим, так как ни удлинение фторированной группы ($\text{Sc}(\text{tfac})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{5Fac})_3/\text{Sc}(\text{7Fac})_3$), ни понижение степени её фторирования ($\text{Sc}(\text{tfac})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{dfac})_3$), ни удлинение или разветвление алкильных заместителей ($\text{Sc}(\text{tfac})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{5Htfac})_3/\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$) практически не изменяет летучесть комплексов. Наиболее существенное влияние оказывает фенильный заместитель: $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ является самым низколетучим комплексом среди рассмотренных соединений скандия.

С целью выявления фазовых переходов в конденсированном состоянии использованы методы дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (таблица 2). Все исследуемые комплексы Sc(III), за исключением $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$ и $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$, претерпели единственный фазовый переход – плавление. Величины температур плавления, сопоставленные с данными визуального наблюдения на столике Кофлера, хорошо согласуются. Методом ДСК также определены энтальпии и энтропии плавления 5 соединений. Любая замена терминальных метильных групп в $\text{Sc}(\text{acac})_3$ приводит к понижению температуры плавления. Это особенно выражено в случае ассиметричных фторированных комплексов: температура плавления $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$, $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$, $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$ ниже 50°C, а $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$ является жидким при комнатной температуре. При этом введение метильной группы в углерод металлоцикла повышает температуру плавления комплекса.

Методом ДСК проведены измерения молярной изобарной теплоёмкости твёрдой фазы, $C_{p,m}^o$ (тв), комплексов $\text{Sc}(\text{acac})_3$, $\text{Sc}(\text{ptac})_3$ и $\text{Sc}(\text{thd})_3$ в интервалах 231-372 К, 188-321 К и 187-321 К и определены значения при 298,15 К, которые составили 437 ± 9 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, 790 ± 16 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ и 934 ± 19 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, соответственно.

Таблица 2. Температуры плавления ($T_{пл}$), энтальпии ($\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} H_m^{\circ}$) и энтропии ($\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} S_m^{\circ}$) плавления соединений скандия(III), полученные в данной работе.

Соединение	$T_{пл}$			$\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} H_m^{\circ}(T_{пл})$, кДж·моль ⁻¹ b	$\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} S_m^{\circ}(T_{пл})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ b
	Визуально, °С	ДТА, °С a	ДСК, К b		
Sc(Meacac) ₃	213-215	212±2	484,8±0,8	40,8±1,4	84,2±2,9
Sc(acac) ₃	187-189	188±2	–	–	–
Sc(thd) ₃	151-153	152±2	–	–	–
Sc(btfac) ₃	115-117	126±2	399,1±0,5	36,8±1,3	92,2±3,3
Sc(dfac) ₃	96-98	99±2	371,9±0,5	22,8±0,9	61,3±2,4
Sc(hfac) ₃	94-96	–	–	–	–
Sc(pac) ₃	59-61	57±2	–	–	–
Sc(ptac) ₃	55-57	55±2	–	–	–
Sc(5Fac) ₃	45-47	42±2	316,1±0,5	30,8±1,2	97,4±3,8
Sc(5Htfac) ₃	36-38	–	309,1±0,5	36,0±1,4	116,5±4,5
Sc(7Fac) ₃	28-30	–	–	–	–
Sc(7Htfac) ₃	жидкий при 25°С	–	–	–	–

^a Стандартное отклонение

^b Погрешности приведены при 95% доверительном интервале

Обработка данных по давлению насыщенных паров

Тензиметрические эксперименты проведены с помощью метода потока (П) на трёх установках (№1 и №2 в ИНХ СО РАН и №3 в Университете Ростова) и статического метода с мембранным нуль-манометром (С) (таблица 3). По Ir(acac)₃ проведены 2 серии измерений на установке №1. Дополнительные измерения давления насыщенных паров над кристаллическими Al(acac)₃, Cr(acac)₃, In(acac)₃, Sc(acac)₃, Ir(acac)₃ и Sc(hfac)₃ сделаны с целью устранения противоречий литературных данных. Давления насыщенных паров остальных веществ определены впервые. Эксперименты с комплексом Sc(btfac)₃ проводили на фоне частичного разложения, так как соединение является термически неустойчивым в измеряемом интервале давлений. Остальные соединения в экспериментальных температурных интервалах переходили в газовую фазу конгруэнтно.

Давления насыщенных паров, измеренные при различных температурах, обработаны по следующему уравнению:

$$R \cdot \ln(p/p_{ref}) = a + \frac{b}{T} + \Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ} \cdot \ln(T/T_o), \quad (1)$$

где p – давление насыщенных паров при температуре T , R – молярная газовая постоянная, a и b – подгоночные параметры, $\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ – разница изобарных теплоёмкостей газовой и твёрдой или жидкой ($C_{p,m}^{\circ}(\text{ж})$) фаз, $p_{ref} = 1$ Па, $T_o = 298,15$ К. Стандартные молярные энтальпии и энтропии сублимации/испарения были рассчитаны по следующим уравнениям:

$$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(T) = -b + \Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ} \cdot T, \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{Г}} S_{\text{м}}^{\text{О}}(T) = \Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{Г}} H_{\text{м}}^{\text{О}}(T)/T + R \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p^{\text{О}}}\right), \quad (3)$$

где $p^{\text{О}} = 0,1$ МПа, подгоночный параметр b взят из уравнения (1).

Таблица 3. Стандартная молярная энтальпия (в кДж·моль⁻¹) и энтропия (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) сублимации или испарения β-дикетонатов металлов(III) при средней температуре (T_{CP}) экспериментального интервала (ΔT) и при 298,15 К. ^a

Вещество, агрегатное состояние, метод	$\Delta T (T_{\text{CP}}), \text{K}$	n^b	$\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{Г}} H_{\text{м}}^{\text{О}} (T_{\text{CP}})$	$\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{С}} S_{\text{м}}^{\text{О}} (T_{\text{CP}})$	$\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{Г}} H_{\text{м}}^{\text{О}} (298,15 \text{ K})$	$\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{С}} S_{\text{м}}^{\text{О}} (298,15 \text{ K})$
Al(acac) ₃ , тв., П №1	379-460 (419)	15	117,6±0,8	217,0±1,6	125,5±1,4	239,3±2,6
Al(acac) ₃ , тв., П №3	378-455 (417)	11	115,3±1,1	211,1±1,9	123,0±1,6	232,9±2,9
Cr(acac) ₃ , тв., П №1	395-477 (436)	11	118,6±1,0	206,0±1,7	127,6±1,5	230,8±2,6
Cr(acac) ₃ , тв., П №3	401-470 (436)	5	122,1±2,0	213,0±3,5	131,1±2,5	237,7±4,3
In(acac) ₃ , тв., П №1	384-436 (410)	10	126,7±2,3	229,7±4,2	134,0±2,9	250,4±5,2
Sc(acac) ₃ , тв., П №1	385-458 (422)	12	117,6±1,3	212,7±3,5	125,5±1,8	233,4±4,2
Sc(acac) ₃ , тв., П №3	394-456 (425)	7	120,7±1,7	217,9±3,0	128,8±2,2	240,7±4,0
Sc(Meacac) ₃ , тв., П №1	414-472 (443)	15	132,8±1,7	226,1±4,4	144,0±2,4	256,5±5,3
Sc(hfac) ₃ , тв., П №1	304-338 (321)	7	108,5±2,1	262,9±7,6	110,6±2,6	269,4±8,5
Sc(dfac) ₃ , тв., П №1	334-366 (350)	11	127,3±2,4	252,9±4,6	131,1±3,1	264,7±6,2
Sc(btfac) ₃ , ж., П №2	417-440 (429)	6	142,4±7,0	229±11	168±10	302±17
Sc(5Fac) ₃ , ж., П №1	327-378 (353)	12	91,4±1,7	180,4±2,6	101,1±1,8	210,6±3,8
Sc(5Htfac) ₃ , ж., П №1	343-418 (381)	17	86,2±0,4	159,8±0,8	100,2±1,4	201,7±3,0
Sc(5Htfac) ₃ , ж., П №2	413-433 (423)	6	74,7±8,4	134±14	96±11	195±20
Sc(5Htfac) ₃ , ж., С	410-475 (443)	21	68,4±1,2	119,5±2,0	93,3±5,4	187,8±9,6
Sc(7Htfac) ₃ , ж., П №1	333-418 (376)	18	82,3±0,6	150,0±1,0	96,6±1,2	193,2±2,8
Sc(7Htfac) ₃ , ж., С	419-472 (446)	9	58,9±0,7	97,0±2,4	86,5±6,6	173±11
Sc(7Fac) ₃ , ж., П №2	338-432 (386)	14	91,6±0,6	174,5±1,2	109,8±1,4	229,2±3,0
Sc(7Fac) ₃ , ж., С	401-471 (436)	22	78,4±1,0	141,6±1,8	108,9±2,8	225,9±5,6
Ir(acac) ₃ , тв., П №1	425-463 (444)	8	127,0±1,2	206,7±2,0	136,4±1,9	232,3±3,5
Ir(acac) ₃ , тв., П №1	454-533 (494)	7	123,7±0,8	199,9±1,3	136,2±1,5	232,3±3,0
Ir(acac) ₃ , тв., П №3	418-515 (467)	14	126,4±0,5	204,9±0,8	137,2±1,1	233,6±2,5

^a Погрешности приведены при 95% доверительном интервале

^b Количество экспериментальных точек

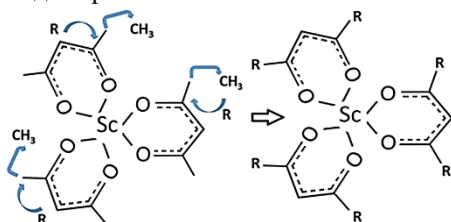
С целью оценки $\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}}$ соединений использовали широко применяемые для органических молекул эмпирические уравнения Чикоса [1]:

$$-\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}} = 0,75 + 0,15 \cdot C_{p,m}^{\text{О}}(\text{ТВ}), \quad (4)$$

$$-\Delta_{\text{Ж}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}} = 10,58 + 0,26 \cdot C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Ж}). \quad (5)$$

В них подставляют величины $C_{p,m}^{\text{О}}$ (тв, ж) при 298,15 К, полученные экспериментально или оценённые методом групповой аддитивности. Последний использовали с целью оценки $C_{p,m}^{\text{О}}$ (тв, ж)-значений комплексов, по которым нет данных по $C_{p,m}^{\text{О}}$ (тв). Однако какие-либо параметризации координационного узла металлокомплексов в [1] отсутствуют, поэтому мы применили модифицированный к.х.н. Жериковой К. В. [2] под металлсодержащие соединения подход (рисунок 1). Ацетилацетонаты металлов(III) использовали в

качестве базовых молекул, которым присвоили опубликованные значения $C_{p,m}^o$ (тв), определённых экспериментально с высокой точностью и численные вклады терминальных заместителей оставили неизменными [1].



базовая молекула

целевая молекула

Рисунок 1. Схема оценки $C_{p,m}^o$ (тв, 298,15 К) на примере β -дикетонатов скандия(III).

Проверка термодинамических данных по β -дикетонатам металлов(III) на достоверность

При построении любой модели, основанной на взаимосвязи состава вещества и его термодинамических свойств, необходимо, чтобы термодинамические данные по рассматриваемым соединениям были достоверными и унифицированными. Это воз-

можно только при отнесении термодинамических характеристик комплексов (энтальпии и энтропии) к единой температуре. В рамках данной работы мы собрали литературные данные по 7 комплексам скандия(III) и 10 ацетилацетонатам металлов(III). Также в рассмотрение были включены немногочисленные данные по 5 комплексам иридия(III), которые выбраны с целью тестирования разрабатываемой методики по ряду причин. Спрос на летучие комплексы этого металла постоянно растёт, так как получаемые в газофазных процессах покрытия на основе иридия широко востребованы в различных областях, в частности, в медицине. Однако термодинамические данные, необходимые при разработке технологий создания новых материалов в процессах MOCVD, для соединений Ir(III) ограничены. Проведение дополнительных исследований затруднительно ввиду сложного и дорогого синтеза комплексов иридия, а имеющиеся единичные данные всегда требуют проверки. Особый интерес вызывает возможность выявления воспроизводимости корреляций на ряде комплексов металла со значительно большей молярной массой. Все собранные литературные данные в совокупности с нашими были стандартизованы. Для этого мы применили обработку p - T зависимостей по уравнению (1), в случае отсутствия в литературе первичных данных использовали закон Кирхгофа. Энтальпии и энтропии плавления отнесены к 298,15 К с помощью следующих уравнений:

$$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^o(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^o(298,15 \text{ К}) = (\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{г}} C_{p,m}^o - \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}^o) \cdot (T_{\text{пл}} - 298,15 \text{ К}), \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} S_{\text{м}}^o(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} S_{\text{м}}^o(298,15 \text{ К}) = (\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{г}} C_{p,m}^o - \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}^o) \cdot \ln(T_{\text{пл}}/298,15 \text{ К}). \quad (7)$$

В случае отсутствия данных по энтальпиям и энтропиям плавления каких-либо *трис*- β -дикетонатных комплексов мы воспользовались правилом Вальдена: $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^o(T_{\text{пл}})/T_{\text{пл}} \approx$ константа Вальдена (WC) $\approx 56,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, (8) которое было адаптировано под β -дикетонаты металлов(III). Авторы [2] показали, что уравнение (8) выполняется для β -дикетонатов железа(III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{tfac})_3$, $\text{Fe}(\text{hfac})_3$, $\text{Fe}(\text{thd})_3$) с $\text{WC} = 69 \pm 2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Такая же величина получена в рамках данной работы для комплексов скандия(III) и иридия(III). Воспроизводимость значения константы Вальдена для трёх рядов β -дикетонатов

различных металлов(III) позволяет с уверенностью говорить об её применимости к оценке $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$. Эта «уточнённая» константа Вальдена важна при отсутствии энтальпий плавления интересующих соединений с известными температурами плавления.

В работе проанализированы данные из порядка 80 литературных источников, которые получены методами ДСК, ТГ, потока, статическим с мембранным нуль-манометром, изотенископным, спектрофотометрическим, калиброванного объёма, Лэнгмюра, эффузионным методом Кнудсена, торсионно-эффузионным, газовой хроматографией, микрокалориметром Кальве. Единообразная обработка позволила выявить сомнительные результаты, которые были исключены из дальнейшего рассмотрения. Из оставшихся величин рассчитывали средневзвешенные значения термодинамических характеристик. В результате получен набор взаимосогласованных величин по процессам парообразования и плавления комплексов Sc(III) и ацетилацетонатов металлов(III) (таблица 4). Значения энтальпий и энтропий испарения при 298,15 К для Al(acac)₃, Cr(acac)₃, Fe(acac)₃, Sc(acac)₃, Sc(tfac)₃, Sc(thd)₃ и Sc(tfhd)₃ получены как средневзвешенное между экспериментальными величинами и рассчитанными как разница соответствующих характеристик сублимации и плавления комплексов. Итоговые значения энтальпий и энтропий сублимации, испарения и плавления при 298,15 К использованы при построении методики проверки термодинамических данных на достоверность.

Таблица 4. Итоговые значения энтальпий (в кДж·моль⁻¹) и энтропий (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) сублимации, испарения и плавления ацетилацетонатов металлов(III) и β-дикетонатов Sc(III) и Ir(III) при 298,15 К.^a

Соединение	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{р}} H_{\text{м}}^{\circ}$ (298,15 К)	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{р}} S_{\text{м}}^{\circ}$ (298,15 К)	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} H_{\text{м}}^{\circ}$ (298,15 К)	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} S_{\text{м}}^{\circ}$ (298,15 К)	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}$ (298,15 К)	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} S_{\text{м}}^{\circ}$ (298,15 К)
Al(acac) ₃	123,9±0,9	236,4±1,6	102,7±1,2	193,9±3,2	23,2±1,7	44,4±3,3
Cr(acac) ₃	129,6±0,9	236,2±1,7	109,5±1,5	199,6±3,6	22,5±2,2	39,1±3,8
In(acac) ₃	134,0±2,9	250,4±5,2	115,6±4,5 ^b	193,3±8,9 ^b	18,4±3,5	57,1±7,3
Sc(acac) ₃	126,4±1,1	236,7±2,7	110,0±2,2	206,6±4,3	16,7±2,3	30,7±4,2
Fe(acac) ₃	130,6±1,7	244,4±3,3	109,3±2,8	204,6±5,3	21,5±2,3	41,4±4,4
Mn(acac) ₃	131,3±3,1	249,6±5,8	111,6±4,0	206,4±8,1	19,7±2,6	43,2±5,7
Co(acac) ₃	129,2±2,6	241,0±6,0	–	–	–	–
Ru(acac) ₃	137,4±1,6	238,3±3,9	126,0±4,4	223,3±6,7	11,4±4,1	15,0±5,4
Rh(acac) ₃	135,7±1,1	230,5±2,5	114,5±5,8 ^b	200,9±8,3 ^b	21,2±5,7	29,6±7,9
Sc(Meacac) ₃	144,0±2,4	256,5±5,3	120,2±3,7	226,5±5,9	27,0±4,4	48,3±7,9
Sc(tfac) ₃	123,0±5,1	263±11	100,4±1,3	202,9±3,0	24,1±2,0	61,6±5,1
Sc(hfac) ₃	111,3±2,0	273,8±6,3	87,6±2,8	211,5±8,0	23,7±1,9	62,3±5,0
Sc(ptac) ₃	–	–	104,1±4,3	193±11	21,7±1,3	64,8±3,8
Sc(pac) ₃	–	–	115,0±5,6	–	–	–
Sc(thd) ₃	120,7±4,8	235±11	113,0±3,6	215,0±8,3	11,4±4,6	20,3±8,1
Sc(tfhd) ₃	111,7±5,1	212,7±9,4	104,4±3,0	201,3±5,4	7,3±4,5	11,0±6,8
Sc(dfac) ₃	131,1±3,1	264,7±6,2	112,5±2,8	216,5±6,4	17,5±1,8	45,5±4,7
Sc(btfac) ₃	–	–	168±10	302±17	27,3±3,1	64,7±7,4

Sc(5Fac) ₃	—	—	101,1±1,8	210,6±3,8	29,2±1,3	92,2±4,1
Sc(5Htfac) ₃	—	—	99,7±1,3	200,3±2,8	35,1±1,4	113,5±4,6
Sc(7Htfac) ₃	—	—	96,3±1,2	191,9±2,7	—	—
Sc(7Fac) ₃	—	—	109,6±1,3	228,5±2,6	—	—
Ir(acac) ₃	136,8±1,4	234,3±2,8	115,1±5,8 ^b	204,0±8,4 ^b	21,7±5,6	30,3±7,9
Ir(tfac) ₃	—	—	97,6±3,2	191,4±7,6	—	—
Ir(hfac) ₃	96,1±5,2	215±11	78,3±2,8	176,0±7,2	—	—
Ir(ptac) ₃	—	—	103,4±3,2	207,8±8,0	—	—
Ir(thd) ₃	—	—	114,6±4,2	223,0±9,2	—	—

^a Погрешности приведены при 95% доверительном интервале

^b Расчёт проведён с помощью константы Вальдена

Корреляции между энтальпиями испарения β-дикетонатов металлов(III) и соответствующих β-дикетонов

В данном разделе рассмотрены взаимосвязи между составом соединения и его термодинамическими свойствами. В качестве наиболее подходящей термодинамической характеристики выбраны энтальпии испарения, которые сравнивали в парах структурно близких соединений – молекул комплексов металлов, M(L)₃, и соответствующих β-дикетонов, HL (рисунок 2).

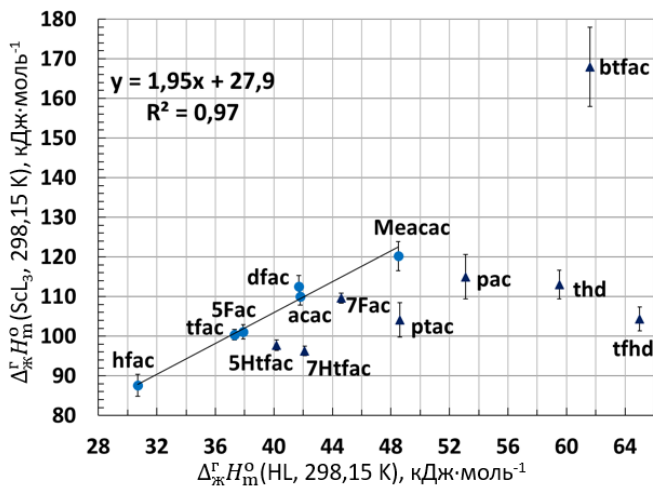


Рисунок 2. Зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$ β-дикетонатов скандия, ScL₃, от $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$ соответствующих β-дикетонов.

Энтальпии испарения комплексов скандия с β-дикетонами, имеющими малоразмерные терминальные группы (CH₃, CF₃, CHF₂, C₂F₅), формируют линейную корреляцию с соответствующими энтальпиями испарения их лигандов, что позволяет нам быть уверенными в высоком качестве данных по Sc(acac)₃, Sc(Meacac)₃, Sc(tfac)₃, Sc(hfac)₃, Sc(dfac)₃ и Sc(5Fac)₃. В то же время величины для остальных соединений с более объёмными заместителями от-

клоняются от прямой линии, что особенно явно проявляется в случае комплексов $\text{Sc}(\text{ptac})_3$, $\text{Sc}(\text{thd})_3$, $\text{Sc}(\text{pac})_3$, $\text{Sc}(\text{tfhd})_3$ и $\text{Sc}(\text{btfac})_3$, которые содержат *трет*-бутильные или фенильный заместители. Однако столь сильное отклонение вряд ли можно связать с неверными экспериментальными данными, которые мы отобрали, и методикой, примененной к этому отбору, так как этот феномен наблюдается и в рядах комплексов других металлов(III) – β -дикетонатов иридия(III) (рисунок 3а) и железа(III) (рисунок 3б) [2, 3]. Независимо от центрального атома значения энтальпий испарения аппроксимируются линейной функцией в случае соединений с CH_3 - и CF_3 -группами и отклоняются от неё в случае комплексов с разветвленными и ароматическими заместителями. Причина этого явления связана со строением комплексов, в которых наиболее ярко выражены дисперсионные взаимодействия, приводящие к дополнительному снижению (в присутствии *трет*-бутильных групп) или повышению (в присутствии фенильных групп) энтальпии испарения (или сублимации) [2]. Это явление необходимо учитывать при проверке термодинамических данных по $\text{Sc}(\text{L})_3$ или другим комплексам металлов.

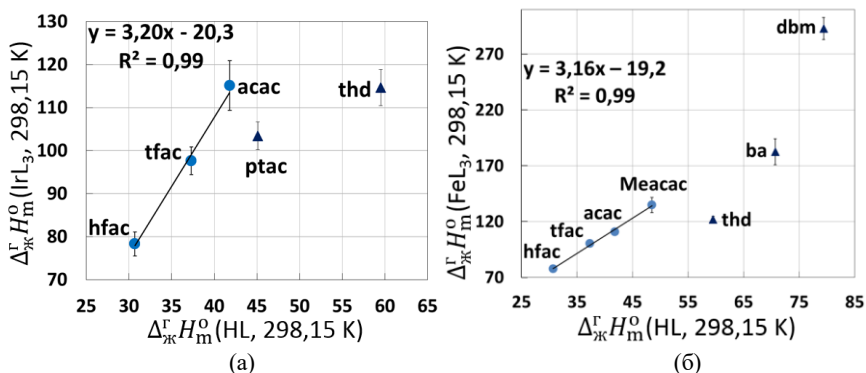


Рисунок 3. Зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$ β -дикетонатов иридия, IrL_3 , (а) и железа, FeL_3 , (б) от $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$ соответствующих β -дикетонов, в кДж·моль⁻¹.

Корреляции энтальпий испарения между рядами β -дикетонатов металлов(III)

Одним из способов, который позволит учесть неаддитивные эффекты типа дисперсионных взаимодействий, является построение зависимостей энтальпий испарения между рядами β -дикетонатов металлов(III). Предполагая, что в ряде β -дикетонатов одного металла(III) сохраняется общая пропорциональность свойств, различия между их энтальпиями испарения могут быть перенесены на β -дикетонатные комплексы других металлов(III).

Для проверки этого принципа мы скоррелировали энтальпии испарения комплексов скандия и железа (рисунок 4). Полученная линейная зависимость ($r^2 = 0,98$) указывает на высокое качество данных по соединениям скандия и железа и на правомерность предлагаемого подхода. Совокупность величин энтальпий испарения комплексов Sc(III) и Fe(III) [2] создают основу для методики, которая позволит проверять на достоверность термодинамические свойства металлосодержащих комплексов с органическими лигандами, востребованных в качестве предшественников МOCVD.

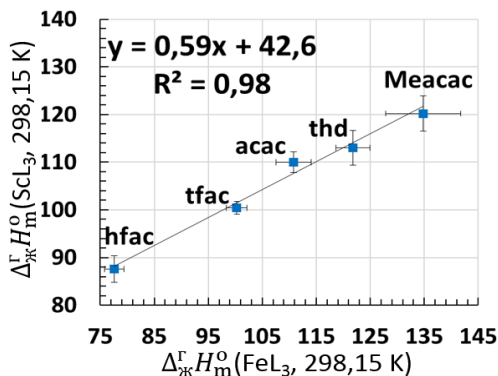


Рисунок 4. Зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\circ} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ β -дикетонатов скандия(III) от $\Delta_{\text{ж}}^{\circ} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ β -дикетонатов железа(III), в кДж·моль⁻¹.

процесса МOCVD.

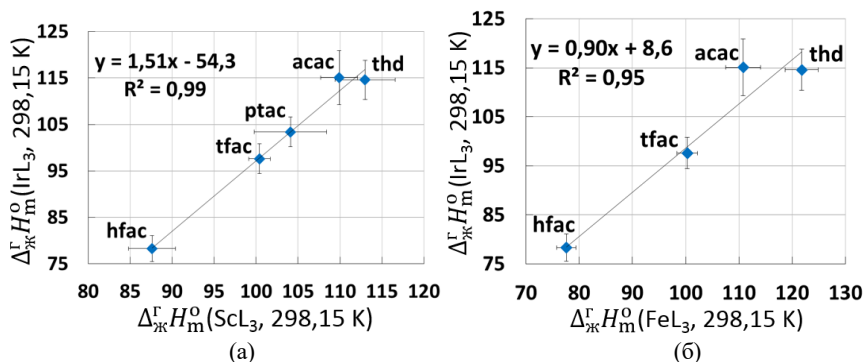


Рисунок 5. Зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\circ} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ β -дикетонатов иридия(III) от $\Delta_{\text{ж}}^{\circ} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ β -дикетонатов скандия(III) (а) и железа(III) (б), в кДж·моль⁻¹.

Влияние центрального атома ацетилацетонатов металлов(III) на энтальпии их паробразования

Необходимым условием применения предложенной методики проверки термодинамических данных на достоверность является наличие в анализируе-

мом ряду β -дикетонатов металлов(III) хотя бы одной молекулы с надёжно определёнными термодинамическими свойствами, которую можно назначить в качестве «базовой». Как правило, таковыми являются комплексы с ацетилацетоном. В этой работе мы собрали и проанализировали доступную термодинамическую информацию о парообразовании всех ацетилацетонатов металлов(III), проведя дополнительные тензиметрические эксперименты и применив полуэмпирические подходы с помощью константы Вальдена. В результате получен массив проверенных величин термодинамических характеристик по процессам сублимации, испарения и плавления *tris*-ацетилацетонатов Al, Cr, In, Sc, Fe, Ir, Mn, Co, Ru и Rh, которые могут использоваться в качестве базовых (см. таблицу 4). Кроме того, мы попытались определить, существуют ли корреляции в ряду соединений, имеющих один и тот же органический компонент, но разный металлический центр.

При изучении влияния центрального атома мы использовали простейшую корреляцию от молярной массы, M , *tris*-ацетилацетонатных комплексов: на рисунке 6а изображена зависимость величин $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{r}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$ соединений, на рисунке 6б – $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$.

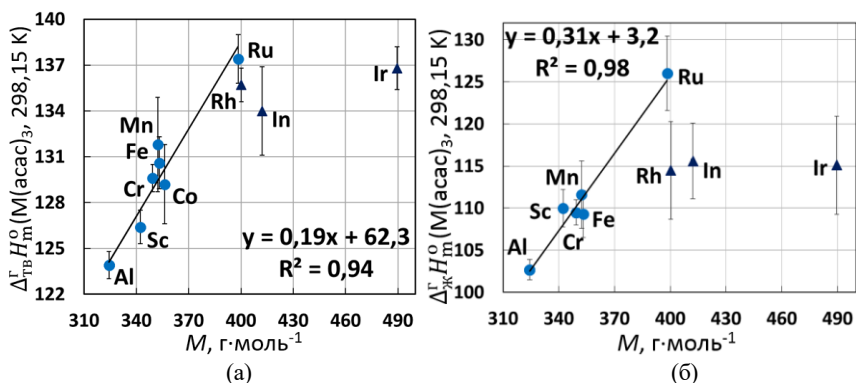


Рисунок 6. Зависимость $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{r}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$ (а) и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$ (б), ацетилацетонатов металлов(III) (в $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) от молярной массы комплексов.

Энтальпия сублимации содержит два независимых вклада: аддитивный вклад от энтальпии испарения и неаддитивный – от энтальпии плавления, поэтому любые корреляции энтальпий сублимации соединений от их состава обычно ограничивают молекулами комплексов одного металла или металлов одной группы, где неаддитивные вклады могут не сильно отличаться. Несмотря на то, что металлы рассматриваемых комплексов принадлежали к разным группам периодической таблицы, мы наблюдали линейную зависимость с удовлетворительным коэффициентом корреляции для комплексов с металлом от алюминия до рутения ($101,07 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) (рисунок 6а). Это означает, что

в хелатах, содержащих металлы с атомными массами, сравнимыми с молярной массой β -дикетонатного лиганда ($M(\text{acac}^-) = 99,11 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$), наблюдается равномерный вклад металла в энтальпию сублимации.

В отличие от энтальпии сублимации, энтальпия испарения молекул, как правило, подчиняется правилам аддитивности. Данные по $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}$ и $\Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}}H_{\text{м}}^{\text{о}}$ ацетилацетонатов металлов(III) ограничены, а погрешности в получаемых значениях $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}$ (298,15 К) велики, так как они обладают относительно низкой термической стабильностью и часто в условиях тензиметрического эксперимента начинают разлагаться уже при плавлении, что мы наблюдали на примере $\text{In}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ и $\text{Ir}(\text{acac})_3$. В этом случае мы воспользовались упомянутой выше WC для оценки значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}$ (298,15 К) этих соединений, дополнив ряд ацетилацетонатов металлов(III). В случае жидких соединений тенденция сохраняется (рисунок 6б). В ряду хелатов с центральным атомом от Al до Ru происходит линейное увеличение энтальпии испарения, в то время как дальнейшее увеличение атомной массы металла приводит к понижению энтальпии парообразования.

Предложенный подход к поиску обсуждаемых корреляций может быть развит путём анализа данных по сериям изолигандных *трис*-комплексов с другими β -дикетонами, по которым также имеется достаточное количество термодинамических данных, например, с дивалоилметаном.

Корреляции энтропий сублимации и испарения β -дикетонатов металлов(III)

Летучесть предшественников зависит от двух параметров – энтальпии и энтропии парообразования. В отличие от энтальпий испарения, энтропия испарения не является аддитивной величиной. По этой причине выявление каких-либо корреляций на её основе крайне проблематично. Однако анализ полученных в рамках работы данных показывает, что при 298,15 К значения этой термодинамической характеристики комплексов металлов(III) с различными β -дикетонами варьируют в узком интервале: $192\text{--}229 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для соединений скандия и $176\text{--}223 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для соединений иридия. Воспользовавшись столь малым различием, мы рассчитали средние значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}$ (298,15 К) комплексов Sc(III) и Ir(III), которые равны $210\pm 20 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $200\pm 40 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, соответственно. Более того, аналогичную тенденцию мы наблюдали и на энтропиях сублимации при 298,15 К: диапазон этих величин и среднее значение составили $213\text{--}274 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $250\pm 40 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для соединений Sc(III) и $225\text{--}260 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $240\pm 30 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для соединений Ir(III). В ряду ацетилацетонатов металлов(III) величины энтропий их сублимации и испарения при 298,15 К практически не зависят от центрального атома: интервал сокращается до $230\text{--}250 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для $\Delta_{\text{тв}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}$ (среднее значение $240\pm 10 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и $193\text{--}223 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}$ (среднее значение $200\pm 20 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$).

Таким образом, и варьирование органической составляющей, и замена центрального атома металла изменяют энтропию парообразования при 298,15 К незначительно. С учётом размерности этой характеристики в $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и погрешностей эксперимента и обработки, очевидно, что основ-

ным фактором, влияющим на летучесть соединений, является энтальпия их парообразования. По этой причине в случае отсутствия данных по энтропии сублимации и испарения полученные средние значения при 298,15 К в сочетании с рассчитанной величиной $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}^{\text{о}}$ можно использовать для оценки давления насыщенных паров β -дикетонатов Sc(III) и Ir(III) и ацетилацетонатов металлов(III).

Нанесение высокоэмиссионных плёнок системы Mg-Sc-O

В настоящее время в промышленности стеклянные микроканальные пластины (МКП) широко применяют в качестве вторичных усилителей сигнала в электронно-оптических преобразователях. Эмиссионным слоем в МКП является диоксид кремния, при энергиях первичных электронов от 200 до 800 эВ он обладает коэффициентом вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) в диапазоне 2,5-3. Нанесение функциональных покрытий на внутреннюю поверхность существующих МКП является одним из эффективных способов создания усилителей сигнала нового поколения. Среди материалов таких покрытий одним из наиболее перспективных является оксид магния (КВЭЭ = 4-24 при энергиях первичных электронов 600-2000 эВ). Влияние термодинамики процессов парообразования предшественников на функциональный отклик материала, получаемого с помощью процесса МОСVD, продемонстрировано на примере нанесения высокоэмиссионных плёнок оксида магния, легированного оксидом скандия.

В качестве источника оксида магния использовали комплекс $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2$ ($\text{tmeda} = \text{N,N,N',N'}$ -тетраметилэтилендиамин), источника оксида скандия – комплементарные предшественники $\text{Sc}(\text{acac})_3$ или $\text{Sc}(\text{thd})_3$. Эксперименты по осаждению смешанных оксидных систем проводили в присутствии O_2 в качестве газа-реагента при температуре подложки 450°C. В качестве подложки использовали кремниевые пластины (100). Парообразование предшественников проводили в двух независимых испарителях. Получение плёнок переменного состава проводили в одинаковых условиях, меняя только температуру соответствующего испарителя и скорости потоков газа-носителя (Ar), которые устанавливали на основании p - T данных. Все эксперименты по осаждению покрытий проведены в квазиравновесных условиях парообразования предшественников с контролем их массопереноса.

Исследование эмиссионных свойств плёнок показало, что они значительно зависят от соотношения давления насыщенных паров предшественников магния и скандия ($p_{\text{Mg}}/p_{\text{Sc}}$) (рисунок 7).

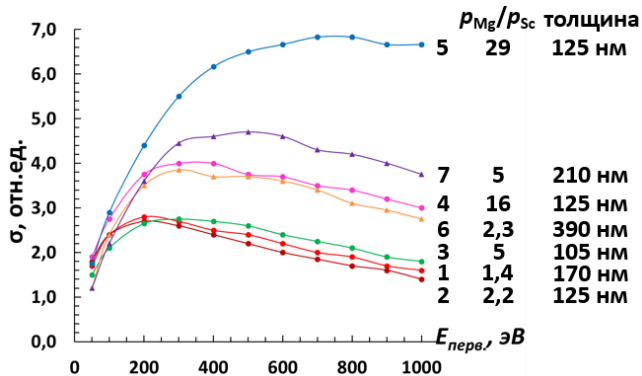


Рисунок 7. Зависимость КВЭЭ плёнок системы Mg-Sc-O от энергии первичных электронов.

при дальнейшем понижении концентрации паров источника добавки (16:1), причём при p_{Mg}/p_{Sc} (29:1) эмиссионные характеристики полученных плёнок превышают таковые для плёнок чистого оксида магния, полученных в аналогичных условиях: максимальные значения КВЭЭ образца 5 больше на ~20%. При использовании $Sc(thd)_3$ (образцы 6, 7) динамика изменения свойств аналогична.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 14 β-дикетонатных комплексов с чистотой не менее 99%, 5 из них получены впервые.
2. Проведено исследование термического поведения β-дикетонатов скандия(III) в конденсированной фазе в зависимости от состава лигандов методами ТГ/ДТА и ДСК (14 соединений, из них 8 – впервые). Установлено, что в условиях ТГ эксперимента все соединения переходят в газовую фазу количественно. Построен качественный ряд летучести. Установлено, что соединения с ассиметричными лигандами, имеющие в своём составе удлинённые или разветвлённые алкильные терминальные заместители, являются низкоплавкими. Методом ДСК впервые определены энтальпии и энтропии плавления 5 соединений и получены температурные зависимости теплоёмкости твёрдой фазы комплексов $Sc(acac)_3$, $Sc(ptac)_3$ и $Sc(thd)_3$.
3. Методом потока и статическим методом с мембранным нуль-манометром измерены температурные зависимости давления насыщенных паров и рассчитаны термодинамические характеристики процессов парообразования ряда β-дикетонатов скандия(III) (9 соединений, из них 7 – впервые) и ацетилацетонатов Al(III), Cr(III), In(III), Sc(III) и Ir(III). Количественный ряд летучести соединений скандия(III) подтверждает качественный по данным ТГ; введение различных заместителей приводит к изменению давления насыщенных паров соединений в пределах 5 порядков.

В случае использования $Sc(acac)_3$ в качестве предшественника (образцы 1-5) материалы, полученные при соотношении p_{Mg}/p_{Sc} вплоть до (5:1), обладают невысокими КВЭЭ. Увеличение его значения становится заметным

4. Собраны и стандартизованы литературные термодинамические данные по 7 комплексам скандия(III), 5 комплексам иридия(III) и 10 ацетилацетонатам металлов(III). В результате анализа всего массива данных, новых и литературных, получен набор взаимосогласованных значений энтальпий и энтропий сублимации, испарения и плавления при 298,15 К по обширному спектру β -дикетонатов металлов (27 соединений). Этот набор составил базу для разработки методики проверки термодинамических данных на достоверность.

5. Обнаружены линейные корреляции энтальпий испарения при 298,15 К β -дикетонатов Sc(III) в зависимости от лигандов, не содержащих удлинённых, разветвлённых и ароматических терминальных заместителей. Установлены линейные корреляции энтальпий испарения при 298,15 К в паре β -дикетонатов Sc(III) и Fe(III). Исследовано влияние центрального атома на энтальпию и энтропию парообразования при 298,15 К ацетилацетонатных комплексов металлов(III): обнаружена тенденция к линейному повышению значений энтальпии процесса при повышении атомной массы металла от Al до Ru, при этом замена центрального атома металла практически не изменяет величину энтропии парообразования соединений.

6. Разработана методика проверки термодинамических данных по энтальпиям сублимации, испарения и плавления β -дикетонатов металлов(III) на достоверность на основе линейных взаимосвязей свойств между рядами *трис*-комплексов. Эффективность методики продемонстрирована на примере комплексов иридия(III).

7. С использованием проверенных термодинамических данных проведено осаждение плёнок системы Mg-Sc-O методом MOCVD при различных соотношениях давлений паров предшественников в реакторе. Показано, что это соотношение оказывает существенное влияние на эмиссионные свойства плёнок: коэффициент вторичной электронной эмиссии повышается с понижением концентрации паров предшественника легирующей добавки. Таким образом, продемонстрирована важность контроля парообразования предшественников при получении многокомпонентных покрытий.

Содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Zherikova, K. V., Makarenko, A. M., Sartakova, A. V., Pishchur, D. P. Towards the MOCVD's paradise: Thermodynamics of phase transitions of new scandium precursors. // J. Chem. Thermodyn. – 2024. – Vol. 189. – P. 107184.

2. Makarenko, A. M., Zaitsau, D. H., Zherikova, K. V. Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Precursors: Diagnostic Check for Volatilization Thermodynamics of Scandium(III) β -Diketonates. // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – N. 3. – P. 535.

3. Сартакова, А. В., Макаренко, А. М., Куратьева, Н. В., Пищур, Д. П., Сысоев, С. В., Викулова, Е. С., Жерикова, К. В. Строение и термические свойства бензоилтрифторацетоната скандия(III). // Журнал неорганической химии. – 2023. – Vol. 68. – N. 9. – P. 1217–1225.

4. Makarenko, A. M., Trubin, S. V., Zherikova, K. V. Breaking through the Thermodynamics “Wilds” of Metal–Organic Chemical Vapor Deposition Precursors: Metal tris-Acetylacetonates. // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – P. 1458.

5. Макаренко, А. М., Куратьева, Н. В., Пишур, Д. П., Жерикова, К. В. Комплексы скандия(III) и железа(III) с 3-метил-2,4-пентандионом – предшественники для химических газофазных процессов: синтез, структура, термические свойства. // Журнал неорганической химии. – 2023. – Vol. 68. – N. 2. – P. 221–228.
6. Zherikova, K. V., Makarenko, A. M., Morozova, N. B. Evaluating precursors for the sustainable gas-phase deposition: phase transition thermodynamics of volatile iridium(III) β -diketonates. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2022. – Vol. 147. – P. 14987–14998.
7. Макаренко А.М., Жерикова К.В., Сысов С.В., Сартакова А.В. β -Дикетонаты металлов(III) как предшественники в процессах MOCVD: термодинамика их парообразования // Кузнецовские чтения-2024. Седьмой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. 5-7 февраля 2024 г. – Новосибирск, 2024. – С. 18.
8. Макаренко А.М., Сартакова А.В. Термодинамические аспекты процессов парообразования MOCVD предшественников на примере β -дикетонатных комплексов металлов(III) // Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.ф.-м.н., профессора Станислава Васильевича Борисова. 25-26 декабря 2023. – Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2023 – С. 24.
9. Макаренко А.М., Жерикова К.В., Сысов С.В., Сартакова А.В., Пишур Д.П. Термодинамическое исследование *трис*- β -дикетонатов скандия и других металлов // 15-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение». 3–7 июля 2023. – Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2023. – С. 91.
10. Makarenko A.M., Zherikova K.V. Scandium(III) β -diketonates as MOCVD precursors: thermodynamic and “structure-property” relationships // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2022. August 22-27, 2022. – Kazan, 2022. – P. 76.
11. Макаренко А.М., Жерикова К.В. Летучие β -дикетонаты металлов как прекурсоры MOCVD: термодинамика и взаимосвязи «структура-свойство» // Кузнецовские чтения-2022. Шестой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. 11-13 июля 2022 г. – Новосибирск, 2022. – С. 34.
12. Makarenko A.M., Zherikova K.V. Volatile metal β -diketonates as MOCVD precursors: thermodynamics and “structure-property” relationships // The International Symposium on Chemical Thermodynamics for Young Researchers (ISCTYR). 22-25 May 2022. – Laurino, Salerno, Italy, 2022.
13. Makarenko A.M., Zherikova K.V. Precursor’s thermodynamics for advanced MOCVD materials // Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy 2021 Virtual and 4th Annual Energy Harvesting Society Meeting 2021 Virtual, MCARE 2021. 19-22 July 2021. – USA, 2021. – P. 26.
14. Makarenko A.M., Zherikova K.V. Volatile tris(β -diketonato)metal(III): thermochemistry and “structure-property” relationships // The International Symposium on Hybrid Materials and Processing, HuMaP 2020 – special. 24-27 November, 2020. – Busan, Korea, 2020. – P. 91.
15. Макаренко А.М., Жерикова К.В., Игошкин А.М. Термохимия β -дикетонатных комплексов: взаимосвязь структура-свойство // Термодинамика и материаловедение (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»). 26–30 октября 2020 г. – Новосибирск, 2020. – С. 144.
16. Makarenko A.M., Zherikova K.V., Igoshkin A.M., Zelenina L.N., Trubin S.V. Metal β -diketonates: thermochemistry and structure-property relationships // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020). 6 July, 2020. – Moscow, 2020. – P. 129.
17. Макаренко А.М., Жерикова К.В., Игошкин А.М. Термохимия предшественников MOCVD: структура-свойство // Кузнецовские чтения-2020. Пятый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. 3-5 февраля 2020 г. – Новосибирск, 2020. С. 71.
18. Makarenko A.M., Zherikova K.V. Metal Acetylacetonates: Thermochemistry and structure-property relationships // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019. 19-23 June, 2019. – St.Petersburg, 2019. – P. 299.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Жериковой К. В. за помощь в постановке целей и задач исследования и подготовке результатов к публикациям и коллективу лаборатории 313. Отдельную признательность диссертант выражает проф. Веревкину С. П. за предоставленный доступ к оборудованию университета Ростова и ценные советы, к.х.н. Сысоеву С. В. и Сартаковой А. В. за проведение тензиметрических экспериментов и к.х.н. Викуловой Е. С. и Стручевской А. Ю. за помощь в проведении экспериментов по осаждению на реакторе МОСVD. Автор благодарит к.х.н. Зубареву А. П. и Комардину Н. Н. за выполнение элементного анализа, Ткачева С. В. и Компанькова Н. Б. за запись спектров ЯМР, к.х.н. Королькова И. В. за запись порошковых дифрактограмм, к.ф.-м.н. Пищура Д. П. и к.х.н. Зайцева Д. Г. за проведение ДСК экспериментов, к.х.н. Максимовского Е. А. за исследования плёнок СЭМ и ЭДС, Рихтера Э. А. и Забурслаева С. В. за измерение КВЭЭ.

Список цитируемой литературы

1. Acree, W., Chickos, J. S. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2015. Part 1. C1-C10. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2016. – Vol. 45. – N. 3. – P. 033101.
2. Zherikova, K. V., Verevkin, S. P. Error or exemption to the rule? Development of a diagnostic check for thermochemistry of metal-organic compounds. // *RSC Adv.* – 2020. – Vol. 10. – P. 38158–38173.
3. Otylyotov, A. A., Minenkov, Y., Zaitsau, D. H., Zherikova, K. V., Verevkin, S. P. “In Vitro” and “In Vivo” Diagnostic Check for the Thermochemistry of Metal–Organic Compounds. // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61. – N. 28. – P. 10743–10755.

МАКАРЕНКО Александр Михайлович

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ МОСVD ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НА ПРИМЕРЕ β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ(III)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 19.06.2024

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 107
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090