

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор – проректор по научной  
деятельности ФГАОУ ВО КФУ,  
д.ф.-м.н., профессор Гаюровский Д.А.

«19»

2024 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации на работу Макаренко Александра Михайловича  
«Термодинамические аспекты процессов парообразования МOCVD  
предшественников на примере  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов (III)»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.4. Физическая химия

Быстрое развитие технологий требует создания современных материалов с прецизионным контролем соотношения компонентов в составе, что влечет за собой необходимость разработки новых подходов к их получению. Методы химического газофазного осаждения (MOCVD) являются многофункциональными инструментами для разработки новых материалов и структур с заданными свойствами. Одним из основных достоинств метода MOCVD является возможность изготавливать на непланарных объектах тонкие плёнки и многокомпонентные гибридные моно- и гетероструктуры, слои интерметаллических оксидов для нанoeлектроники, силовой электроники, медицины, космической промышленности и т.д. Важным этапом газофазного нанесения является исследование физико-химических свойств исходного соединения (предшественника): термическая стабильность, давление пара при различной температуре, стандартная мольная энтальпия и энтропия сублимации или испарения. Комплексы  $\beta$ -дикетонатов металлов являются часто используемыми в MOCVD предшественниками, что обусловлено набором термических свойств, который можно легко подстраивать под конкретные технологические задачи путём дизайна заместителей в структуре лигандов. Дополнительным преимуществом соединений является их низкая токсичность и стабильность при обычных условиях.

Диссертационная работа является **актуальной**. Разработка методики нанесения покрытий методом MOCVD с прецизионным контролем соотношения компонентов в составе осаждаемого материала требует надежных термодинамических данных по процессам парообразования предшественников. Как справедливо замечено автором, имеющиеся в литературе экспериментальные величины по давлению паров  $\beta$ -дикетонатов металлов в ряде случаев отличаются в десятки раз, а узкие

температурные интервалы давления пара не позволяют экстраполировать значения с высокой надежностью. Таким образом, разработка различных методик на основе соотношений типа «структура-свойство» позволит получить набор взаимосогласованных надёжных величин по энтальпиям и энтропиям фазовых переходов соединений, которые необходимы для осуществления процессов с прецизионным контролем соотношения компонентов в составе осаждаемого материала. В работе на примере большого количества  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов (III) были предприняты попытки выявления основных закономерностей изменения их энтальпий испарения в зависимости от лигандов, содержащих различные заместители и установление влияния центрального атома на энтальпию и энтропию парообразования соединений при 298,15 К. Учитывая комплексный характер анализируемых явлений, для решения поставленной задачи соискателем удачно выбрано сочетание различных дополняющих друг друга экспериментальных методов исследования фазовых переходов.

**Практическая значимость работы** не вызывает никаких сомнений, поскольку синтезированы и определены термохимические свойства для 14  $\beta$ -дикетонатов скандия (III) с различными заместителями ( $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ ,  $CH(CH_3)_2$  и другие), которые дополнили базу физико-химических свойств соединений для процессов MOCVD, что дает возможность создания принципиально новых многокомпонентных покрытий. Более того, было проведено осаждение плёнок системы Mg-Sc-O методом MOCVD при различных соотношениях давлений паров предшественников в реакторе, и показано, что это соотношение оказывает существенное влияние на эмиссионные свойства плёнок. Хотелось бы обратить внимание на **теоретическую значимость работы**. В работе выявлены линейные корреляции между величинами энтальпий испарения в рядах  $\beta$ -дикетонатов металлов (III), что позволит предсказывать и проверять надежность термодинамических данных для процессов парообразования комплексов данного типа. Важным достоинством этого подхода является то, что он может быть перенесён и на другие классы металлосодержащих соединений.

К **научной новизне работы** следует отнести следующие моменты. Впервые проведено систематическое исследование термических свойств для ряда  $\beta$ -дикетонатов скандия (III). Синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами исследования пять новых металлокомплексов скандия (III). Определены температурные зависимости теплоёмкости конденсированных фаз для трех  $\beta$ -дикетонатов скандия (III). Получены новые данные по давлению насыщенных паров, энтальпии и энтропии сублимации и испарения для 14 комплексов. Впервые определены величины энтальпий и энтропий плавления 5 металлокомплексов скандия (III). Получен набор надежных значений энтальпий и энтропий сублимации, испарения и плавления при 298,15 К для  $\beta$ -дикетонатов скандия (III) и иридия (III) и ацетилацетонатов металлов (III). Предложена и апробирована 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.

Исследования в рамках диссертационной работы Макаренко А. М. выполнены на высоком научном уровне, о чем свидетельствуют 6 публикаций 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. Научные результаты, приведенные в диссертации, полностью отражены в публикациях автора.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, списка использованной литературы и приложения.

**Первая глава** (литературный обзор) состоит из четырех разделов. В первом разделе представлена информация о термическом поведении  $\beta$ -дикетонатов скандия (III) и ацетилацетонатов металлов (III) в конденсированном состоянии, их термической стабильности, фазовых переходах, а также собраны данные по величинам теплоемкостей в конденсированном состоянии для  $\beta$ -дикетонатов металлов. Во втором рассмотрены методы измерения давления паров и определения термодинамических характеристик процесса парообразования  $\beta$ -дикетонатов металлов (III). Автором отмечены преимущества и недостатки каждого из методов, а также собраны данные энтальпий испарения и сублимации  $\beta$ -дикетонатов металлов (III), полученные с помощью этих методов. Третья часть главы посвящена обсуждению способов оценки разности теплоемкостей между конденсированным веществом и газовой фазой органических соединений и металлокомплексов, которые используют для пересчета энтальпий и энтропий парообразования к температуре 298,15 К. В четвертой части литературного обзора собрана информация по имеющимся подходам к выявлению взаимосвязи между термодинамическими свойствами и структурой на основе корреляционных зависимостей и аддитивных схем для различных классов органических соединений и металлокомплексов. В целом, глава литературный обзор оставляет приятное впечатление, а структура и форма изложения свидетельствуют о том, что соискатель хорошо ориентируется в предмете исследований, знает зарубежную и отечественную специальную литературу и умеет критически анализировать литературные данные.

**Вторая глава** посвящена описанию использованных химических реактивов, описанию методик синтеза, методам характеристики комплексов металлов, методам измерения давления пара, а также получению и характеристике плёнок системы Mg-Sc-O. Во второй главе описаны детали проведения экспериментальных исследований. Приятное впечатление производит количество физических методов исследования, использованных в работе для характеристики объектов исследования.

Третья глава состоит из пяти разделов. В первом разделе приведено детальное описание условий синтеза, очистки и результатов характеристики комплексов металлов. В следующем разделе исследованы термические свойства комплексов в конденсированной фазе с целью получения информации о термической устойчивости и летучести, которые необходимы для проведения тензиметрических исследований. Кроме того, в этом разделе изучены термохимические характеристики фазовых переходов и температурные зависимости молярных изобарных теплоемкостей комплексов  $\text{Sc}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Sc}(\text{ptac})_3$  и  $\text{Sc}(\text{thd})_3$ . При этом изобарная теплоёмкость комплекса  $\text{Sc}(\text{ptac})_3$  была измерена впервые. В третьем разделе описываются результаты измерения давления пара *трис*- $\beta$ -дикетонатов скандия и *трис*-ацетилацетонатов металлов (III) с помощью метода потока и статического метода с мембранным нуль-манометром. Кроме того, в разделе описана групповая процедура определения теплоемкостей в конденсированном состоянии для  $\beta$ -дикетонатов металлов (III), которая необходима для пересчета энтальпии и энтропии фазовых переходов к 298,15 К. Сравнением групповых процедур с результатами экспериментальных методов показано, что они могут быть использованы для пересчета энтальпий и энтропий испарения и сублимации от температуры эксперимента к 298,15 К. Для проверки надежности процедуры расчета разности теплоемкости Чикоса и Акри используется уравнение Кларка и Глю, а также закон Кирхгоффа. Сопоставление различных способов показывает хорошее соответствие результатов и является обоснованием справедливости эмпирических уравнений Чикоса и Акри для объектов, изученных в работе. В четвертом разделе описываются результаты проверки термодинамических данных по  $\beta$ -дикетонатам металлов (III) на достоверность. В двух первых подразделах обсуждаются литературные и полученные в рамках настоящей работы энтальпии и энтропии процессов плавления и парообразования комплексов металлов. Для дополнительной валидации литературных значений энтальпий плавления использовалось правило Вальдена. Результатами этих обсуждений стали данные по энтальпиям и энтропиям фазовых переходов  $\beta$ -дикетонатов металлов (III) при 298,15 К, которые в завершении были использованы для расчета уравнения зависимости давления насыщенных паров комплексов от температуры, которые могут использоваться при проведении экспериментов МOCVD. В следующих четырех подразделах автор предпринял попытки найти соотношения типа «структура-свойство» между: энтальпиями испарения  $\beta$ -дикетонатов металлов (III) и соответствующих  $\beta$ -дикетонов, энтальпиями испарения различных рядов  $\beta$ -дикетонатов металлов (III) и энтальпиями парообразования с различными центральными атомами. Результатами этих поисков стали новые интересные линейные зависимости, которые могут быть использованы для предсказания термохимических свойств комплексов металлов. Третья глава завершается нанесением высокоэмиссионных плёнок системы Mg-Sc-O; описывается процедура их получения, характеристика и исследование эмиссионных свойств. Автором делается вывод о том, что эмиссионные свойства плёнок зависят от соотношения давления насыщенных паров предшественников, что подчёркивает

важность контроля их парообразования. Наибольшее значение коэффициента вторичной электронной эмиссии соответствует плёнке с наименьшей концентрацией паров легирующей добавки, превышая таковые для плёнок чистого оксида магния. Полученный вывод вносит существенный вклад в разработку способов получения многокомпонентных покрытий и демонстрирует важность надежных термохимических данных предшественников для получения пленок методом MOCVD.

В разделе «**Заключение**» обобщены и сформулированы итоги выполнения диссертационной работы. Заключение отражает полученные научные результаты, возможность их практического использования, а также перспективы дальнейшей разработки темы. Выводы по работе в полной мере соответствуют проведенному исследованию и адекватно описывают полученные результаты.

Замечания и рекомендации по работе:

1) В разделе 1.2.1 автор приводит описание методов исследования давления пара. Однако среди них отсутствует метод сверхбыстрой калориметрии, который, например, описан в ссылке 53 списка литературы.

2) С целью увеличения информативности в таблице 1.3 следовало привести методы определения энтальпий испарения и сублимации комплексов металлов.

3) В разделе 1.3.1 автор упоминает о том, что при проверке данных по давлению пара органических соединений на согласованность часто используют методику аточного представления. Почему автор не воспользовался этой методикой при анализе литературных данных по обсуждаемым в работе комплексам металлов?

4) В работе было синтезировано 14 комплексов скандия (5 из них впервые), при этом для получения покрытия в качестве источника оксида скандия используются со-предшественники  $\text{Sc}(\text{acac})_3$  или  $\text{Sc}(\text{thd})_3$ . Чем обусловлен выбор этих комплексов металлов? Почему остальные комплексы скандия не были протестированы в качестве предшественников при осаждении пленок методом MOCVD?

5) В списке условных обозначений отсутствуют некоторые сокращения, приведенные в тексте. Например: ДТА, СЭМ, КВЭЭ, МКП и другие.

6) В разделе 3.1 (стр. 60) автор пишет о том, что мономолекулярность полученного впервые  $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$  в газовой фазе доказано с помощью статического метода в условиях ненасыщенных паров. Помимо представленной диссертантом конечной информации о значении молекулярной массы пара целесообразно было включить в таблицу ПЗ первичную информацию по  $p$ - $T$  точкам, полученным в этих условиях.

7) Из приведенного описания термического исследования конденсированной фазы в экспериментальной части не ясно, как проводилась статистическая обработка результатов экспериментального определения энтальпий плавления, полученных в настоящей работе и представленных в таблице 3.4. Как были получены погрешности при 95% доверительном интервале в таблице 3.4?

8) На странице 93 автор указывает, что два других комплекса скандия плавятся с разложением, весьма значительным в случае  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ . В качестве

подтверждения приводится ДСК кривая первого и второго нагревания образца  $\text{Sc}(\text{Measac})_3$ . При этом на рисунке П3 результаты кажутся неоднозначными. Наблюдается изменение температуры плавления на 4 градуса между первым и вторым нагреваниями, что свидетельствует в пользу разложения. В то же время энтальпия плавления хорошо воспроизводится для первого и второго нагревания, что является необычным в случае разложения. Дополнительный цикл нагревания/охлаждения или использование режима термомодуляции могли бы внести больше ясности в наблюдаемое явление.

9) Почему для получения средневзвешенного значения энтальпии испарения комплекса  $\text{Sc}(\text{Measac})_3$  в таблице 3.5 использовалось экспериментальное значение ( $40,8 \pm 1,4$  кДж·моль<sup>-1</sup>), полученное методом ДСК? При этом на странице 93 автором указывается, что разница в  $7,3$  кДж·моль<sup>-1</sup> для энтальпий плавления, полученных методом ДСК и с использованием константы Вальдена связана с меньшей термической стабильностью комплекса  $\text{Sc}(\text{Measac})_3$ .

10) Из таблицы П2 не ясно, какие газы носители использовались в методе потока. В столбце 4 указаны три газа (Ar, He и N<sub>2</sub>), а в столбце 5 только два (Ar и N<sub>2</sub>). В экспериментальной части указано, что в качестве газа носителя использовался аргон и гелий.

Тем не менее, указанные выше замечания не являются принципиальными, не вступают в противоречие с основными положениями диссертации, не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и не снижают ценности выполненных исследований в целом. Автореферат и публикации по теме диссертации в полном объеме и достоверно отражают основное содержание работы. Выводы по работе в полной мере соответствуют основным достигнутым результатам.

Результаты работы могут быть использованы при изготовлении на непланарных объектах простых тонких плёнок и многокомпонентных новых гибридных моно- и гетероструктур, слои интерметаллических оксидов в таких организациях, как Казанский национальный исследовательский технологический университет (Казань), Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН (Новосибирск), Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург), Институт общей и неорганической химии РАН (Москва) и ООО «Катод» (Новосибирск).

Диссертация Макаренко А.М. соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим направлениям исследований: п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчёт 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».

На основании изложенного выше можно заключить, что диссертационное исследование «Термодинамические аспекты процессов парообразования МОСVD предшественников на примере  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов (III)» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности, научному уровню проведенных исследований, новизне и значимости полученных результатов, личному вкладу автора полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции, а ее автор, Макаренко Александр Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Макаренко А.М. «Термодинамические аспекты процессов парообразования МОСVD предшественников на примере  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов (III)» заслушана и обсуждена на расширенном заседании кафедры физической химии ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (протокол №22 от 12 августа 2024 года).

Старший научный сотрудник  
кафедры физической химии,  
кандидат химических наук,

Нагриманов Р.Н.

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». 420111,  
Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 1/29, (Химический институт им. А.М.  
Бутлерова), тел. +79270350140, e-mail: RNNagrimanov@kpfu.ru.

и.о. Директора химического института им. А.М. Бутлерова,  
кандидат химических наук,  
доцент

Гедмина А.В.

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». 420111,  
Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 1/29, (Химический институт им. А.М.  
Бутлерова), тел.: +79053768410, e-mail: Anna.Gedmina@mail.ru.

