

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

Химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD) является универсальным инструментом для разработки инновационных материалов с заданными свойствами. При реализации процесса в качестве исходных соединений (предшественников) широко используют комплексы металлов с β -дикетонами, что обусловлено возможностью варьировать термические свойства последних за счет введения разнообразных заместителей в структуру лигандов. Одним из необходимых условий успешного проведения газофазных процессов является наличие надёжных данных по термодинамическим свойствам предшественников: прежде всего, это давление насыщенного пара при различных температурах, стандартная мольная энтальпия и энтропия сублимации или испарения. Однако, зачастую, информация, имеющаяся в литературе, разрозненна и противоречива, что неизбежно приводит к выполнению экспериментов по осаждению в эмпирически подобранных условиях.

Большой разброс существующих в настоящее время термодинамических данных по предшественникам MOCVD делает актуальным разработанный диссертантом метод оценки их достоверности. В основе подхода лежат взаимосвязи между термодинамическими свойствами соединения и его строением. Выбор *трис*- β -дикетонатных комплексов металлов в качестве объектов исследования логичен и обусловлен тем, что по данному классу соединений имеется наиболее обширный набор необходимых литературных данных. В диссертационной работе проведено систематическое изучение процессов парообразования и плавления 27 соединений, 5 из которых получены впервые. Также автором проведено калориметрическое и тензиметрическое исследование с 13 комплексами. С использованием совокупности проверенных данных на примере ряда *трис*-ацетилацетонатов металлов автор рассмотрел влияние центрального атома на термодинамические характеристики парообразования, а анализ ряда *трис*- β -дикетонатов скандия позволил диссертанту изучить влияние состава лиганда на термические свойства комплексов.

Таким образом, диссертационная работа Макаренко Александра Михайловича, целью которой является разработка методики отбора достоверных данных по давлению насыщенных паров, энтальпиям сублимации, испарения и плавления на основе системного исследования β -дикетонатных комплексов скандия(III) и других металлов(III) – предшественников для процессов MOCVD, является **актуальной**; имеет научную новизну, теоретическую и практическую значимость, соответствующие уровню кандидатской диссертации.

Работа написана в соответствии с классической структурой для кандидатской диссертации и включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, основные результаты и выводы, благодарности, список литературы из 236 наименований и приложение. Диссертация изложена на 157 страницах (включая приложение на 20 страницах), содержит 35 рисунков, 14 таблиц.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Во введении обоснованы актуальность и выбор объектов исследования, сформулированы цель, основные задачи работы и положения, выносимые на защиту, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, отражены методология и методы исследования.

В литературном обзоре собраны и обобщены данные по термическим свойствам β -дикетонатов металлов(III), проведён краткий обзор методов измерения давления насыщенных паров и определения термодинамических характеристик парообразования, собран большой объем экспериментальных данных по свойствам рассматриваемых соединений, а также подробная информация по способам оценки разности изобарных теплоёмкостей газовой и конденсированной фаз органических соединений и металлокомплексов. Рассмотрены различные подходы к выявлению корреляционных зависимостей и аддитивных схем для различных классов органических соединений и металлокомплексов. В целом, обзорная часть работы имеет самостоятельную ценность, т.к. содержит критический анализ существующих экспериментальных данных и теоретических подходов, а также охватывает большое число источников, на что, в частности, указывает список литературы из более чем 230 наименований.

В экспериментальной части описаны методики синтеза соединений и методы идентификации полученных комплексов, представлена информация об экспериментальных установках для измерения давления насыщенных паров, а также приведены условия осаждения и методы характеристики плёнок системы Mg-Sc-O.

Обсуждение результатов включает в себя 5 разделов.

Первый раздел представляет собой описание способов синтеза и результатов характеристики β -дикетонатов металлов(III).

Во втором проведено исследование термических свойств комплексов в конденсированной фазе, а также приведены результаты измерения температурных зависимостей мольных изобарных теплоемкостей комплексов $\text{Sc}(\text{acac})_3$, $\text{Sc}(\text{ptac})_3$ и $\text{Sc}(\text{thd})_3$.

В третьем разделе приведены результаты тензиметрических экспериментов, полученные с использованием метода потока и статического метода с мембранным нуль-манометром, а также описан способ оценки теплоемкостей в конденсированном состоянии для β -дикетонатных комплексов металлов(III).

В четвёртом разделе приведен набор величин литературных и полученных автором энтальпий и энтропий плавления и парообразования соединений, которые были отнесены к 298,15 К. В результате тщательного анализа данных получен набор итоговых энтальпий и энтропий парообразования, с помощью которого были рассчитаны уравнения зависимости давления насыщенных паров комплексов от температуры. Эти уравнения могут быть полезны при проведении экспериментов МОСVD. В этом разделе автор также рассмотрел зависимости энтальпий испарения β -дикетонатов металлов(III) и соответствующих β -дикетонов, энтальпий испарения различных рядов β -дикетонатов металлов(III), а также исследовал влияние центрального атома комплекса на энтальпию и энтропию парообразования на примере ряда ацетилацетонатов металлов(III). Стоит отметить, что выявленные автором линейные зависимости не только могут быть использованы для проверки термодинамических данных на достоверность, но и открывают возможность их прогнозирования.

В пятом разделе описано осаждение плёнок системы Mg-Sc-O и их характеристика, на примере влияния соотношения давления насыщенных паров предшественников на эмиссионные свойства плёнок продемонстрирована важность контроля их парообразования, и, следовательно, наличия надежных термодинамических данных предшественников MOCVD.

В заключении приведены основные итоги диссертационной работы, сформулированные выводы полностью соответствуют проведённому исследованию и отражают **научную новизну, теоретическую и практическую значимость**. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в российских и международных рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК и 12 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие замечания и вопросы:

1. Проводилась ли апробация экспериментальных стендов на эталонных материалах для подтверждения заявляемых погрешностей измерений?
2. Обработка и анализ данных, выполненный автором, во многом базируется на уравнениях (8), (9), (18)-(20). Приведены ссылки на работы, где они опубликованы, однако не указано в каких приближениях они получены или с какой точностью позволяют оценивать рассчитанные по ним параметры.
3. Для приведения энтальпии сублимации и испарения от температуры T к стандартной температуре 298,15 К использовалась разница теплоемкостей фаз при 298,15 К. Однако эта величина зависит от температуры (рис. 3.1). Какую дополнительную погрешность в энтальпию фазовых переходов дает неучет этого?
4. На стр. 62, 67 используется термин «комбинированная погрешность», что это за погрешность?
5. Стр. 28 содержит ошибочное утверждение, что уравнение Клаузиуса-Клапейрона не учитывает зависимость термодинамических функций от температуры.
6. Подпись к рисунку 1.1. «Физические принципы температурной зависимости теплоемкостей твердой, жидкой и газовой фазы». На рисунке приведена температурная зависимость теплоемкости неизвестного вещества в твердой, жидкой и паровой фаз, но никак не физические принципы. Кстати, утверждение, что теплоемкость веществ в жидком состоянии больше теплоемкости в твердом, не всегда выполняется и требует уточнения.
7. Формулы (1)-(5), (12)-(13) с трудом читаются, т.к. при их написании использован слишком мелкий шрифт.
8. В таблице 3.1 сравниваются температуры плавления соединений скандия, полученные разными методами. Однако для одних методов эти температуры приведены в Кельвинах, а для других в градусах Цельсия. Для удобства сравнения?


Отмеченные замечания, которые в основном связаны с представлением полученных результатов и оформлением диссертации, не снижают научной и практической ценности данной работы и не влияют на ее в целом общую положительную оценку.

Результаты и выводы диссертации будут полезны для организаций, которые занимаются разработкой технологий нанесения функциональных покрытий. Целесообразно включение полученных результатов в базы данных по свойствам органических соединений и металлокомплексов для использования в специализированных исследовательских центрах, институтах Минобрнауки РФ и ВУЗов РФ соответствующего профиля.

Диссертационная работа Макаренко Александра Михайловича 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».

Таким образом, диссертационная работа Макаренко Александра Михайловича «Термодинамические аспекты процессов парообразования МОСVD предшественников на примере β -дикетонатных комплексов металлов(III)» отвечает требованиям как научно-квалификационная работа, которая по актуальности, научному уровню проведённых 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.

Официальный оппонент:
доктор физико-математических наук,
профессор
руководитель научного направления
"Теплофизические свойства веществ"
ФГБУН ИТ СО РАН
Станкус Сергей Всеволодович


28.08.2024

С.В. Станкус

ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН (ИТ СО РАН)
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика
Лаврентьева, д. 1, тел.: (383) 336-07-06,
электронная почта: stankus@itp.nsc.ru

Согласен на обработку персональных данных.

Подпись С.В. Станкуса удостоверяю:
ученый секретарь
Института теплофизики СО РАН
к.ф.-м. н.




М.С. Макаров