

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

« 73 » мая 2024 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Макаренко Александра Михайловича на тему «Термодинамические аспекты процессов парообразования МОСVD предшественников на примере β-дикетонатных комплексов металлов(III)» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

Макаренко Александр Михайлович в 2020 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (Новосибирский государственный университет, НГУ) по специальности – фундаментальная и прикладная химия, в период подготовки диссертации с 1 октября 2020 г. по настоящее время обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, в настоящий момент работает младшим научным сотрудником в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН.

Научный руководитель – к.х.н. Жерикова Ксения Васильевна, работает старшим научным сотрудником лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН.

На семинаре отдела присутствовали: 45 сотрудников отдела и приглашенные, в том числе 4 доктора наук, членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.ф-м.н. Козлова С.Г., д.ф-м.н. Надолинный В.А., д.х.н. Шуваева О.В., д.х.н., профессор Игуменов И.К.), 3 доктора наук (д.х.н., проф. Колесов Б.А., д.х.н., проф. Солодовников С.Ф., д.х.н. Морозова Н.Б.) и 32 кандидата наук (к.х.н. Первухина Н.В., к.х.н. Корольков И.В., к.х.н. Куратьева Н.В., к.х.н. Солодовникова З.А., к.х.н. Юдин В.Н., к.х.н. Зверева В.В., к.ф-м.н. Коротаев Е.В., к.ф-м.н. Крючкова Н.А., к.ф-м.н. Мирзаева И.В., к.ф-м.н. Пищур Д.П., к.ф-м.н. Рыжиков М.Р., к.ф-м.н. Сыроковашин М.М., к.ф-

м.н. Трубина С.В., к.ф.-м.н. Шевень Д.Г., к.ф.-м.н. Березин А.С., к.ф.-м.н. Рядун А.А., к.ф.-м.н. Рахманова М.И., к.х.н. Волженин А.В., к.х.н. Зубарева А.П., к.х.н. Медведев Н.С., к.х.н. Петрова Н.И., к.х.н. Полякова Е.В., к.х.н. Романова Т.Е., к.х.н. Цыганкова А.Р., к.х.н. Жерикова К.В. (руководитель), к.х.н. Клямер Д.Д., к.х.н. Крисюк В.В., к.х.н. Тургамбаева А.Е., к.х.н. Уркасым Самара, к.х.н. Викулова Е.С., к.х.н. Доровских С.И., к.х.н. Лебедев М.С.).

СЛУШАЛИ: доклад сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Макаренко Александра Михайловича по диссертационной работе «Термодинамические аспекты процессов парообразования МОСVD предшественников на примере β -дикетонатных комплексов металлов(III)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рецензент – д.х.н., проф. РАН Басова Тамара Валерьевна, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химии летучих координационных и металлорганических соединений ФГБУ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Вопросы задавали: д.х.н. **Игуменов И.К.** (У Вас в задачах написано «разработка методики», а в чем заключается методика, расскажите подробнее? Для Вашей методики необходим достоверный набор данных, а как определить, что данные неверны, каков критерий правильности? Каким набором энтальпий и энтропий обеспечивается такой разброс данных термогравиметрии? На него больше влияет энтропия или энтальпия, т.к. они работают навстречу друг другу?); к.ф.-м.н. **Березин А.С.** (Какой физический смысл у коэффициентов А и В в графиках корреляции энтальпий испарения? Есть ли в соединениях полиморфные модификации? Энтальпия испарения не зависит от состава твердой фазы?); д.ф.-м.н. **Козлова С.Г.** (Энтальпию испарения привязывают к работе выхода. Вы как-то это учитываете?).

По результатам рассмотрения диссертации «Термодинамические аспекты процессов парообразования МОСVD предшественников на примере β -дикетонатных комплексов металлов(III)» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Макаренко А.М. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в период с 2020 по 2024 гг.

Диссертационная работа выполнялась по тематикам НИР: V.44.4.3. «Научные основы газофазных процессов формирования наноструктурированных гибридных и композиционных пленочных материалов и наночастиц, развитие возможностей спектральных методов изучения структуры и свойств» (АААА-А17-117040610360-1) и FWUZ-2021-0006 «Фундаментальные основы получения и физико-химические свойства новых монокристаллических, наноструктурированных, гибридных и композиционных функциональных материалов» (121031700314-5) 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» (руководитель Жерикова К.В.). Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-15-00222 «Новые

классы онкологических имплантируемых устройств с композиционными покрытиями из благородных металлов» (руководитель Морозова Н.Б.).

Личный вклад автора. Синтез, выделение и очистку исследуемых соединений; сбор, стандартизацию и анализ литературных термодинамических данных и получение покрытий процессом 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.

Актуальность темы. 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. Среди предшественников MOCVD комплексы β -дикетонатов металлов являются безусловными лидерами, так как не только обладают необходимыми термическими свойствами, варьируемыми благодаря возможности введения разнообразных заместителей (R^1 , R^2 , R') в структуру иона лиганда ($[R^1C(O)(R')C(O)CR^2]^-$), но и представляют собой синтетически доступные, стабильные на воздухе и нетоксичные соединения.

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 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 *трис*- β -дикетонатам скандия способствуют выявлению влияния органической составляющей 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 при 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 *трис*- β -дикетонатов скандия приобретают актуальность при получении многокомпонентных Sc-содержащих материалов в процессах MOCVD. Среди наиболее перспективных – высокоэмиссионные покрытия нового поколения на основе оксида магния, легированные по принципу гетеровалентного замещения 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 *трис*- β -дикетонатов скандия и других металлов актуально как с точки зрения установления фундаментальных взаимосвязей «структура-свойство», которые составят основу методики проверки качества термодинамических данных, так и в аспекте контролируемого условий парообразования предшественников в процессах MOCVD.

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.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование термических свойств по широкому ряду *трис*- β -дикетонатов скандия. Синтезированы и охарактеризованы пять новых комплексов Sc(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 *трис*- β -дикетонатов скандия и иридия 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 *трис*-ацетилацетонатов металлов на термодинамические характеристики их парообразования. При осаждении покрытий смешанных оксидных покрытий 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. Синтезированные новые соединения скандия расширили палитру предшественников MOCVD. Полученные новые данные о термических свойствах ряда *трис*- β -дикетонатов скандия с различными заместителями в лигандах (C_2F_5 , C_3F_7 , $CH(CH_3)_2$ и другие) и ацетилацетонатов металлов дополнили базу физико-химических свойств соединений для процессов MOCVD. Достоверные термодинамические характеристики парообразования ряда *трис*-комплексов скандия и иридия, 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 величин энтальпий испарения в рядах *трис*- β -дикетонатов металлов открывают возможность проверять качество термодинамических данных комплексов. Данный подход может быть перенесён и на другие классы металлосодержащих соединений.

Положения, выносимые на защиту:

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

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования. Результаты тензиметрических экспериментов, полученные на разных установках, сходятся друг с другом. Величины полученных в работе стандартизованных термодинамических характери-

стик сублимации, испарения и плавления взаимосогласуются между собой. Материалы исследования опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах.

Результаты могут быть использованы в следующих организациях: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск); Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва); Институт химии СПбГУ (Санкт-Петербург); Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва); Химический институт им. А.М. Бутлерова (Казань).

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».

Полнота опубликования результатов. 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.

Ценность научных работ соискателя. Разработанная в данной работе методика проверки термодинамических данных по давлению насыщенных паров и энтальпиям сублимации, испарения и плавления на достоверность поможет существенно упростить контроль условий парообразования предшественников в процессах MOCVD. Значимость подтверждается публикациями в российских и международных журналах, рецензируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. K.V. Zherikova, A.M. Makarenko, A.V. Sartakova, D.P. Pishchur. Towards the MOCVD's paradise: thermodynamics of phase transitions of new scandium precursors. // J. Chem. Thermodyn. 2024. – V. 189. – P. 107184.
2. А.В. Сартакова, А.М. Макаренко, Н.В. Куратьева, Д.П. Пищур, С.В. Сысоев, Е.С. Викулова, К.В. Жерикова. Строение и термические свойства бензоилтрифторацетоната скандия(III). // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68. – № 9. – С. 1217-1225.
3. А.М. Makarenko, S.V. Trubin, K.V. Zherikova. Breaking through the thermodynamics “wilds” of Metal–Organic Chemical Vapor Deposition precursors: metal tris-acetylacetonates. // Coatings. – 2023. – V. 13. – № 8. – P. 1458.
4. А.М. Макаренко, Н.В. Куратьева, Д.П. Пищур, К.В. Жерикова. 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. – Т. 68. – № 2. – С. 221-228.

5. A.M. Makarenko, Dz.H. Zaitsau, K.V. Zherikova. Metal-Organic Chemical Vapor Deposition precursors: diagnostic check for volatilization thermodynamics of scandium(III) β -diketonates. // *Coatings*. – 2023. – V. 13. – № 3. – P. 535.
6. K.V. Zherikova, A.M. Makarenko, N.B. Morozova. Evaluating precursors for the sustainable gas-phase deposition: phase transition thermodynamics of volatile iridium(III) β -diketonates. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2022. – V. 147. – № 24. – P. 14987-14998.

Материалы диссертационной работы, представленные на конференциях:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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, HyMaP 2020 – special. 24-27 November, 2020. – Busan, Korea, 2020. – P. 91.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Макаренко А.М., Жерикова К.В., Сысоев С.В., Сартакова А.В., Пищур 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.
11. 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.
12. Макаренко А.М., Жерикова К.В., Сысоев 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.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Макаренко А.М. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите. Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным самостоятельно ставить, решать и представлять научные задачи. Научные положения и выводы выполненной Макаренко А.М. работы не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

В обсуждении работы выступили: д.ф.-м.н. Козлова С.Г., к.х.н. Жерикова К.В. (руководитель), д.х.н., проф. РАН Басова Т.В. (рецензент).

В ходе обсуждения работы было отмечено, что диссертационная работа **Макаренко Александра Михайловича** выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

Руководитель диссертанта к.х.н. Жерикова К.В. отметила самостоятельность, трудолюбие, методичность, целеустремленность и высокий научный уровень диссертанта.

В качестве замечания высказано пожелание отредактировать таблицы и ссылки в диссертационной работе, исправить опечатки и ошибки в тексте.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация Макаренко Александра Михайловича на тему «Термодинамические аспекты процессов парообразования МOCVD предшественников на примере β -дикетонатных комплексов металлов(III)» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании семинара отдела структурной химии ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 45 чел. Результаты голосования «за» – 45 чел., «против» – нет, «воздержались» – нет, протокол № 3 от 22 апреля 2024 г.

Председатель семинара, зав. отделом
структурной химии, д.ф.-м.н.



Светлана Геннадьевна Козлова

Секретарь семинара, с.н.с. лаб. физической
химии конденсированных сред, к.ф.-м.н.



Светлана Владимировна Трубина