

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

Диссертационная работа А.М. Макаренко посвящена систематическому изучению летучести и термического поведения β -дикетонатных комплексов металлов. Актуальность диссертационной работы обусловлена необходимостью знания надежных термодинамических характеристик процессов парообразования, термической устойчивости и летучести соединений для их эффективного использования в качестве соединений-предшественников в процессах осаждения пленок функциональных материалов МOCVD методом.

Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения, основных результатов и выводов, списка литературы из 236 наименований. Работа изложена на 157 страницах, содержит список сокращений и условных обозначений, включает 35 рисунков, 14 таблиц и приложение на 20 страницах. Материал хорошо структурирован и легко читается.

В обзоре литературы обсуждаются термодинамические характеристики β -дикетонатных комплексов металлов(III) в конденсированной фазе, преимущества и недостатки методов измерения давления пара, литературные данные по процессам парообразования комплексов, а также способы оценки изменения теплоемкости при парообразовании органических и комплексных соединений и отмеченные в литературе корреляционные зависимости.

В экспериментальной части приведены характеристики использованных реактивов, описаны методы синтеза соединений, представлены данные элементного анализа (С, Н, F) и ^1H – ЯМР спектроскопии для полученных соединений, описано проведение тензиметрических измерений методом потока и статическим методом, условия проведения опытов по осаждению пленок Mg-Sc-O методом МOCVD и описаны измерения коэффициентов вторичной электронной эмиссии для осажденных образцов.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению результатов. Предварительные термогравиметрические эксперименты показали, что все исследованные комплексы

обладают термической устойчивостью и летучестью, достаточной для проведения тензиметрических измерений. На основании анализа результатов термогравиметрических экспериментов установлен качественный ряд летучести β -дикетонатов Sc(III) с заместителями различной природы. Установлено, что природа заместителя существенно влияет на летучесть комплексов, оцененную как температура, при которой потеря массы составляет 50%. Значения этого параметра меняются в широких пределах - от 95°C (комплекс Sc(hfac)₃ с двумя CF₃ группами) до 279°C (комплекс Sc(btfac)₃ с фенильными группами).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены теплоемкости комплексов в конденсированной фазе. На основании полученных и литературных данных показано, что основной вклад в теплоемкость вносит количество лигандов и природа заместителей в них. Предложено уравнение, позволяющее оценить теплоемкость ацетилацетонатных комплексов металлов в твердой фазе при стандартной температуре.

По данным масс-спектрометрии, в парах исследованные комплексы существуют в виде мономеров. Дополнительные тензиметрические эксперименты в области ненасыщенного пара доказали молекулярную форму соединения Sc(7fac)₃ в газовой фазе (487-500K). Методом потока и статическим методом измерены зависимости давления пара от температуры для 14 соединений, в том числе для 7 соединений – впервые.

Следует отметить тщательность и аккуратность диссертанта, доскональность анализа как полученных им, так и литературных данных. Так, при наличии литературных данных по давлениям паров при различных температурах, А.М. Макаренко была проведена обработка оригинальных экспериментальных данных, что позволило выявить неточности и противоречия в опубликованных термодинамических характеристиках процессов парообразования, выявить и отбросить недостоверные данные. С целью устранения противоречий в литературных данных были проведены дополнительные тензиметрические измерения давления насыщенных паров трис-ацетилацетонатов Al, Cr, In, Sc, Ir.

Заметная часть диссертационной работы посвящена анализу, проверке работоспособности существующих, а также разработке новых методов оценки термодинамических характеристик и приведения их к стандартной температуре. Это очень важно в тех случаях, когда экспериментальные данные отсутствуют или их определение принципиально невозможно ввиду протекания побочных процессов. Так,

для оценки энтальпии плавления в работе использовали уточненную константу Вальдена (по сути, изменение энтропии плавления при температуре плавления).

Таким образом, в работе проведены синтезы и набором физико-химических методов охарактеризованы пять новых β -дикетонатных комплексов Sc(III), проведены тензиметрические измерения давления насыщенного пара 14 соединений (из них 7 впервые), на основании совместного анализа полученных в работе и обработанных автором литературных данных установлены взаимосогласованные термодинамические характеристики процессов парообразования и плавления соединений, полученные результаты приведены к стандартной температуре. Научная новизна и достоверность полученных результатов не вызывают сомнений, достоверность подтверждается согласованностью данных, полученных различными методами. На основании анализа полученных результатов было выбрано соединение-предшественник для допирования пленки оксида магния оксидом скандия, методом MOCVD получены пленки, которые при соотношении Mg:Sc 29:1 показали большие значения коэффициентов вторичной электронной эмиссии, чем для недопированного MgO. Таким образом, с точки зрения практической значимости была показана важность контроля парообразования соединений-предшественников для осаждения многокомпонентных покрытий с функциональными свойствами.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в международных и российских журналах из списка ВАК и 12 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По тексту диссертации можно задать несколько вопросов:

1. В табл. 3.2 на стр. 66-67 термодинамические характеристики процессов испарения, полученные при обработке данных статического метода и метода потока, приводятся по отдельности. Результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой. Почему для этих соединений не проводили совместную обработку данных статического метода и метода потока?
2. На каком основании автор считает, что зависимость между энтальпией парообразования и молярной массой соединения (рис. 3.10, 3.11 на стр. 103,104) должна быть описана линейной функцией? Есть ли у автора теоретическое обоснование подобной линейной зависимости при малых значениях M и выхода на плато при больших значениях M ? Существуют и другие математические функции, в том числе и стремящиеся к некому предельному значению, может быть при выявлении зависимости следовало бы использовать их?

3. Почему в работе для расчета температурной зависимости теплоемкости соединений в газовой фазе не были использованы широкие возможности современных квантово-химических расчетных методов?
4. Какова химическая природа обратимого термического превращения $\text{Ir}(\text{acac})_3$ с образованием «ассоциатов с большей молекулярной массой», наблюдаемого при повышенных температурах (стр. 93)? Какова предполагаемая структура таких ассоциатов?

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. По мнению автора, основным недостатком статического метода с мембранным нуль манометром является его высокая чувствительность к летучим примесям (стр. 20). На самом деле высокая чувствительность, позволяющая обнаружить даже следовые количества летучих примесей, является одним из достоинств статического метода. Давление, создаваемое такой примесью, легко учесть при обработке экспериментальных данных. Наличие или отсутствие примесей в образце не может являться недостатком (или достоинством) метода.
2. На стр. 63 автор отмечает, что «соединение является термически неустойчивым в измеряемом интервале давлений», хотя термическая неустойчивость определяется скорее температурой, нежели давлением в системе.
3. По тексту и оформлению диссертации есть несколько небольших замечаний. Так, для удобства восприятия следовало бы, как это сделано в табл. 1 автореферата, привести в тексте диссертации сводную таблицу с обозначениями всех использованных β -дикетонатных лигандов. На стр. 45 повторяются предложения, несущие одинаковый смысл. В тексте используются неудачные выражения, например «нагревание с обратным охлаждением» (стр. 58), «стабильная смесь изомеров» (стр. 93). В табл. 3.1 на стр. 61 значения температуры плавления, определенные методом ДТА, приводятся в градусах Цельсия, а определенные методом ДСК - в Кельвинах, что является неудобным при сопоставлении данных. На стр. 62-63 не указано к каким температурам относятся приведенные значения $C_p^{\circ, m}(T, \text{тв})$.
4. В табл. 3.7 (стр. 96-97) для каждого соединения следовало бы указать температурный интервал применимости каждого из приведенных уравнений зависимости давления насыщенного пара от температуры.

