

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544-971

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ОКСОПИВАЛАТА КАДМИЯ  $CdPiv_2 \cdot Cd_4OPiv_6$

© 2020 г. Д. Б. Каюмова<sup>а, \*</sup>, И. П. Малкерова<sup>а</sup>, Н. Н. Камкин<sup>б</sup>, А. С. Алиханян<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный педагогический университет, Малая Пироговская ул., 1/1, Москва, 119435 Россия

\*e-mail: dkaumova@gmail.com

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 20.07.2019 г.

Принята к публикации 19.08.2019 г.

Синтезирован оксопивалатный комплекс кадмия состава  $CdPiv_2 \cdot Cd_4OPiv_6$ . Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы исследованы его термодинамические характеристики. Установлено, что процесс парообразования этого комплекса протекает конгруэнтно и насыщенный пар над ним состоит из молекул  $Cd_2Piv_4$ ,  $Cd_4Piv_8$ ,  $Cd_4OPiv_6$ . Определены стандартные энтальпии сублимации этих молекул, парообразования комплекса  $CdPiv_2 \cdot Cd_4OPiv_6$   $\Delta_S H_{298}^\circ = 297.0 \pm 12.1$  кДж/моль и стандартная энтальпия диссоциации молекулы  $Cd_4Piv_8$  по второму и третьему законам термодинамики  $\Delta_D H_{298}^\circ = 133.2 \pm 16.8$  кДж/моль. Показано, что оксопивалатный комплекс кадмия может быть использован в качестве прекурсора в методике МО CVD при получении оксидных пленок и покрытий.

*Ключевые слова:* термодинамика, масс-спектрометрия, парообразование, пивалаты

DOI: 10.31857/S0044457X20010092

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время вырос интерес к многокомпонентным электропроводящим системам, содержащим оксид кадмия [1, 2], которые по электрическим [3, 4], оптическим [5–7] и каталитическим [8] свойствам могут составить конкуренцию наиболее востребованному ТСО-оксидному материалу ИТО (Indium-Tin Oxide). Для получения функциональных пленочных материалов на основе вышеперечисленных многокомпонентных оксидных систем можно использовать метод химического парофазного осаждения (CVD-метод) [9], в котором в качестве прекурсоров применяются летучие комплексные соединения триметилуксусной кислоты [10].

В работе, посвященной исследованию пивалата кадмия с полимерным строением, показано, что процесс его парообразования сопровождается полным термическим разложением с образованием атомов кадмия, диоксида углерода, карбонильных, карбоксильных и других газообразных продуктов разложения и окисления лиганда [11]. Чтобы исключить процессы полимеризации конденсированной фазы и тем самым увеличить летучесть комплекса, используется прием, связан-

ный с насыщением координационной сферы комплексообразователя дополнительным лигандом. В работе [12] продемонстрировано, что пивалатный комплекс кадмия с дополнительным лигандом *o*-фенантролином  $CdPiv_2 \cdot Phen$  характеризуется высокой летучестью и конгруэнтным процессом парообразования, причем газовая фаза над ним состоит только из молекул  $CdPiv_2 \cdot Phen$ . Похожие результаты были получены при исследовании пивалата серебра с трибутилфосфином [13]. Необходимо отметить, что термодинамические характеристики этих комплексов оставались постоянными в течение нескольких месяцев, что весьма важно при их практическом использовании в методиках CVD [14]. Однако существует и более простой способ трансформации труднолетучего комплекса в летучее соединение. Ранее было показано, что пивалаты *p*- и *d*-переходных металлов легко гидролизуются с образованием термически устойчивых оксопивалатов, которые характеризуются высокой летучестью [15–18]. В связи с этим цель настоящей работы – синтез и исследование термодинамики процессов парообразования оксокомплексов на основе пивалата кадмия.

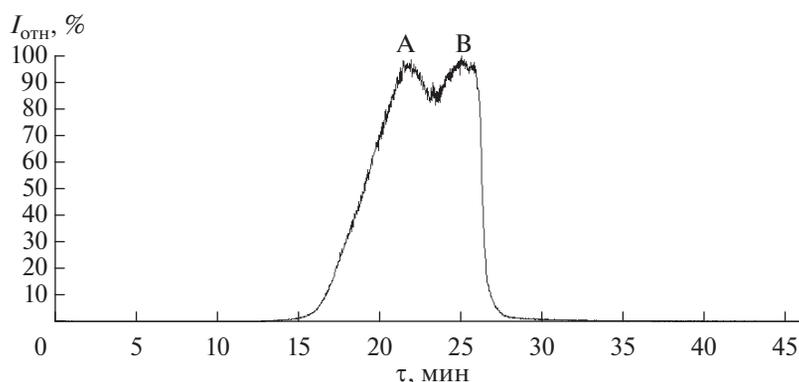


Рис. 1. Политерма сублимации комплекса I.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

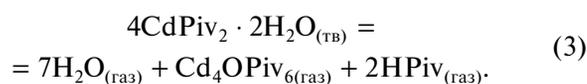
#### Синтез оксокомплексов кадмия

**Способ I.** Навеску 1 г препарата  $\text{CdPiv}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , синтезированного по известной методике [19], помещали в кварцевой пробирке в вакуумную установку ВУП-5 и нагревали до 573 К при остаточном давлении  $p = 1.3 \times 10^{-3}$  Па. По истечении 10 ч нагрева на холодном конце пробирки сконденсировалось  $\sim 0.31$  г летучего вещества белого цвета (I, сублимат), масса нелетучего остатка составила 0.2 г, который, по данным РФА, оказался оксидом кадмия.

Молекулярный анализ сублимата I был выполнен на серийном квадрупольном масс-спектрометре Thermo Finnigan DSQ II с системой прямого ввода. На рис. 1 показана политерма сублима-

ции летучего продукта синтеза, построенная по полному току ионов масс-спектра газовой фазы. Заметная ее асимметрия и анализ масс-спектра газовой фазы (табл. 1) позволяют заключить, что парообразование сублимата I может быть описано переходом в газовую фазу двух веществ с заметно различающейся летучестью. Согласно масс-спектральному анализу, начальная стадия (A) парообразования соответствует сублимации вещества в основном в виде молекул  $\text{Cd}_4\text{OPiv}_6$ , вторая стадия (B) отражает сублимацию вещества преимущественно в виде молекул  $\text{Cd}_4\text{OPiv}_6$  и  $\text{Cd}_2\text{Piv}_4$ .

Полученные результаты позволяют заключить, что процесс парообразования  $\text{CdPiv}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в вакууме в интервале температур 298–550 К сопровождается дегидратацией, частичным гидролизом и переходом в газовую фазу молекул  $\text{Cd}_2\text{Piv}_4$  и  $\text{Cd}_4\text{OPiv}_6$ :



Масс-спектральный анализ согласуется с данными СНН-анализа летучего продукта (сублимат I) высокотемпературного гидролиза, выполненного в ЦКП ИОНХ РАН на СНН-анализаторе Евровектор 300, которые соответствуют смеси двух комплексов –  $\text{Cd}_4\text{OPiv}_6$  и  $\text{CdPiv}_2$ .

Таблица 1. Масс-спектр\* газовой фазы соединения I ( $T = 508$  К,  $U_{\text{иониз}} = 70$  В,  $I_{\text{иониз}} = 1.5$  мА)

$m/z$	Ион	Относительная интенсивность, %	
		стадия А	стадия В
114	$\text{Cd}^+$	3.3	8.9
215	$[\text{CdPiv}]^+$	1.1	36
327	$[\text{Cd}_2(\text{Piv})]^+$	—	1.8
556	$[\text{Cd}_3\text{O}(\text{Piv})_2]^+$	3	3
529	$[\text{Cd}_2(\text{Piv})_3]^+$	1.3	32
657	$[\text{Cd}_3\text{O}(\text{Piv})_3]^+$	12	9.1
843	$[\text{Cd}_3(\text{Piv})_5]^+$	—	2.5
813	$[\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_4-57]^+$	42	30
972	$[\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_5]^+$	100	100
1042	$[\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6]^+-30$	10	10

\* Здесь и далее масс-спектры приведены с учетом изотопного состава кадмия.

	С	Н
Найдено, %:	34.06;	6.24.
Для $\text{Cd}_4\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_{13}$		
вычислено, %:	33.59;	5.04.
Для $\text{CdC}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$		
вычислено, %:	38.17;	5.73.

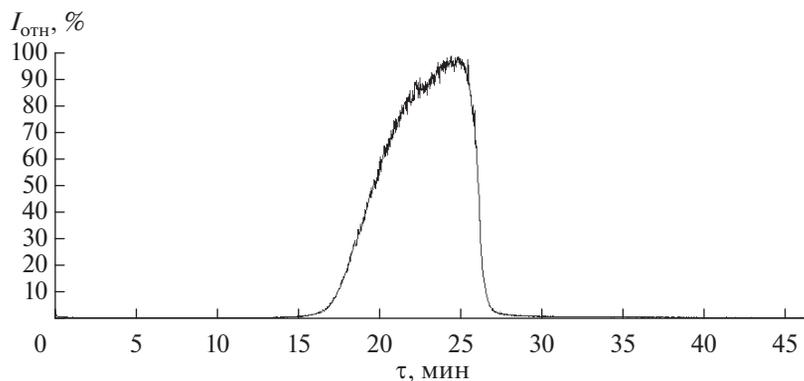


Рис. 2. Политерма сублимации комплекса II.

**Способ II.** Металлический кадмий (КД1-99.3 мас. %) растворяли в соляной кислоте “Сигма Тек” (ос. ч.). К этому раствору медленно при перемешивании добавляли раствор щелочи, полученный растворением навески КОН (ч. д. а.) в бидистиллированной воде, до прекращения выпадения осадка. Выпавший осадок гидроксида кадмия(II) белого цвета промывали бидистиллированной водой методом центрифугирования. Затем навеску пивалиновой кислоты (Aldrich) в виде водной суспензии смешивали с осадком гидроксида кадмия. Образовавшееся вязкое белое вещество отфильтровывали и промывали на воронке Бюхнера бидистиллированной водой. Высушенный образец сублимировали на вакуумной установке ВУП-5 при остаточном давлении  $p = 1.3 \times 10^{-3}$  Па и  $T = 420-500$  К. Идентификацию полученного продукта, очищенного сублимацией, проводили так же, как и в первом случае. Вид политермы испарения (рис. 2) отражает сублимацию индивидуального соединения, а масс-спектр соответствует парообразованию вещества в виде двух молекул –  $Cd_4OPiv_6$  и  $Cd_2Piv_4$ . Результаты СНН-анализа не противоречат масс-спектральному анализу. Таким образом, второй метод приводит, по-видимому, к синтезу индивидуального соединения II.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование термодинамических характеристик продукта II выполняли эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы на приборе МС 1301, предназначенном для термодинамических исследований, с использованием стандартной молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади испарения к площади эффузии  $\geq 600$ . Температуру измеряли Pt–Pt/Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью  $\pm 2$  град.

Интенсивности основных ионов, зарегистрированные в масс-спектре насыщенного пара в

интервале температур 470–530 К, приведены в табл. 2.

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 2, и исследование зависимости масс-спектра от энергии ионизирующих электронов позволили заключить, что в насыщенном паре над соединением кадмия II присутствуют главным образом молекулы  $Cd_4O(Piv)_6$  и  $Cd_2(Piv)_4$ . Знание индивидуального масс-спектра молекулы  $Cd_4O(Piv)_6$  (табл. 1) позволило простым вычитанием найти масс-спектр молекулы  $Cd_2(Piv)_4$  и расшифровать масс-спектр насыщенного пара над соединением II (табл. 3). Относительно небольшой диапазон массовых чисел прибора МС-1301 не позволил нам только по масс-спектральным данным однозначно отнести ионные токи  $Cd_3Piv_5^+$  и  $[Cd_3Piv_3 + OH]^+$  к определенному сорту молекул. Поэтому для окончательного ответа о составе газовой фазы были привлечены литера-

Таблица 2. Масс-спектр газовой фазы соединения II ( $T = 508$  К,  $U_{\text{иониз}} = 70$  В,  $I_{\text{иониз}} = 1.5$  мА)

$m/z$	Ион	$I, \%$	
		МС-1301	DSQII
114	$Cd^+$	17	5
215	$[CdPiv]^+$	19	8
327	$[Cd_2Piv]^+$	15	5
428	$[Cd_2Piv_2]^+$	3	1
529	$[Cd_2Piv_3]^+$	53	19
657	$[Cd_3Piv_3 + OH]^+$	11	11
815	$[Cd_4O(Piv)_4-57]^+$	–	28
843	$[Cd_3Piv_5]^+$	2	9
871	$[Cd_4O(Piv)_4]^+$	23	18
972	$[Cd_4O(Piv)_5]^+$	100	100

**Таблица 3.** Индивидуальные масс-спектры молекул газовой фазы над соединением II

Cd <sub>4</sub> O(Piv) <sub>6</sub>		Cd <sub>2</sub> Piv <sub>4</sub>		Cd <sub>4</sub> (Piv) <sub>8</sub> (оценка)	
ион	I, %	ион	I, %	ион	I, %
Cd <sup>+</sup>	8	Cd <sup>+</sup>	16	Cd <sup>+</sup>	10
[Cd <sub>4</sub> O(Piv) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	11	[CdPiv] <sup>+</sup>	37	[CdPiv] <sup>+</sup>	10
[Cd <sub>4</sub> O(Piv) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	100	[Cd <sub>2</sub> Piv] <sup>+</sup>	6	[Cd <sub>3</sub> Piv <sub>4</sub> + 18] <sup>+</sup>	15
[Cd <sub>4</sub> O(Piv) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	10	[Cd <sub>2</sub> Piv <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	23	[Cd <sub>3</sub> Piv <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	20
		[Cd <sub>2</sub> Piv <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	100	[Cd <sub>4</sub> Piv <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>	100

турные данные [20] по масс-спектральным исследованиям пивалатных комплексов двухвалентных *d*-переходных металлов. Такой подход позволил заключить, что молекулярным предшественником этих ионов являются молекулы Cd<sub>4</sub>(Piv)<sub>8</sub>.

Для определения характера парообразования комплекса и расчета абсолютных величин парциальных давлений выполняли эксперименты по полной изотермической сублимации известной навески соединения II. Результаты одного из нескольких опытов приведены на рис. 3.

Результаты эксперимента показывают, что процесс парообразования комплекса II характеризуется постоянством интенсивностей всех ионных токов (величин парциальных давлений молекул) вплоть до полного выгорания навески. Этот факт и отсутствие нелетучего остатка в эффузионной камере после завершения эксперимента свидетельствуют о конгруэнтном характере паро-

образования комплекса в виде молекул Cd<sub>4</sub>OPiv<sub>6</sub>, Cd<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub> и Cd<sub>4</sub>(Piv)<sub>8</sub>.

Конгруэнтный характер парообразования комплекса кадмия II и знание масс-спектров молекул, присутствующих в насыщенном паре, позволили записать уравнение Герца–Кнудсена для сложного состава газовой фазы и рассчитать абсолютные величины парциальных давлений компонентов насыщенного пара:

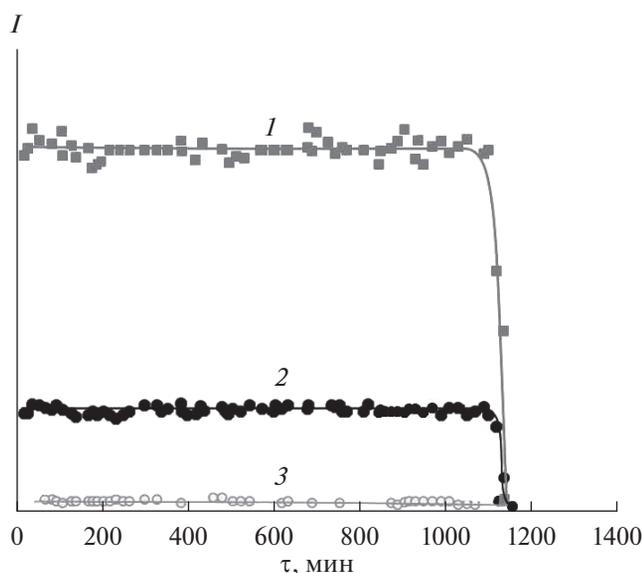
$$q_{II} = S_{эф} \frac{k}{\sigma_{Cd_2Piv_4}} tB \left( M_{Cd_2Piv_4}^{1/2} I_{Cd_2Piv_4} + \frac{\sigma_{Cd_2Piv_4}}{\sigma_{Cd_2Piv_8}} \times \right. \\ \left. \times M_{Cd_2Piv_8}^{1/2} I_{Cd_4Piv_8} + \frac{\sigma_{Cd_2Piv_4}}{\sigma_{Cd_4OPiv_6}} M_{Cd_2Piv_6}^{1/2} I_{Cd_4OPiv_6} \right), \quad (4)$$

$$p_i = k/\sigma_i I_i T,$$

где  $S_{эф}$  – эффективная площадь эффузии,  $M_i$  – молярная масса *i*-ого компонента газовой фазы,  $I_i$  – полный ионный ток *i*-ого компонента газовой фазы,  $t$  – время сублимации навески комплекса,  $B = (T/2\pi R)^{1/2}$ ,  $q_{II}$  – навеска соединения II,  $\sigma_i$  – полное сечение ионизации *i*-ого компонента газовой фазы,  $k$  – коэффициент чувствительности прибора.

Полные сечения ионизации были рассчитаны по правилу аддитивности [21] по данным [22]. Найденные таким образом значения парциальных давлений при  $T = 508$  К приведены в табл. 4. Там же приведены величины парциальных давлений компонентов газовой фазы, отвечающие минимуму общего давления, которые устанавливаются в замкнутом объеме при отсутствии эффузии пара.

Конгруэнтный характер парообразования комплекса II и абсолютные величины парциальных давлений дают возможность рассчитать состав этого комплекса, который должен быть равен составу молекулярного потока, покидающего эффузионную камеру. Если рассматривать этот комплекс в рамках двухкомпонентной системы CdPiv<sub>2</sub>–Cd<sub>4</sub>O(Piv)<sub>6</sub>, то отношение



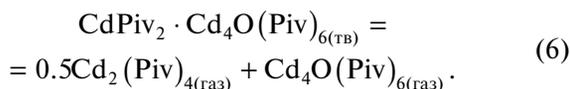
**Рис. 3.** Изотермы полной сублимации навески комплекса II ( $T = 508$  К): 1 – [Cd<sub>4</sub>OPiv<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 2 – [Cd<sub>2</sub>Piv<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 3 – [Cd<sub>3</sub>Piv<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. Интенсивность [Cd<sub>3</sub>Piv<sub>5</sub>]<sup>+</sup> увеличена в 5 раз.

**Таблица 4.** Абсолютные величины парциальных давлений компонентов насыщенного пара над комплексом II, Па

Условие сублимации	$\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6$	$\text{Cd}_2(\text{Piv})_4$	$\text{Cd}_4\text{Piv}_8$	Общее давление
Эффузионная камера	$6.04 \times 10^{-2}$	$2.53 \times 10^{-2}$	$3.35 \times 10^{-4}$	$8.58 \times 10^{-2}$
Замкнутый объем	$3.90 \times 10^{-2}$	$3.90 \times 10^{-2}$	$2.05 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-2}$

$$\frac{n}{m} = \frac{\left( \frac{2p_{\text{Cd}_2\text{Piv}_4}}{\sqrt{M_{\text{Cd}_2\text{Piv}_4}}} + \frac{4p_{\text{Cd}_4\text{Piv}_8}}{\sqrt{M_{\text{Cd}_4\text{Piv}_8}}} \right)}{\frac{p_{\text{Cd}_4\text{OPiv}_6}}{\sqrt{M_{\text{Cd}_4\text{OPiv}_6}}}} \quad (5)$$

соответствует составу молекулярного потока и, следовательно, составу конгруэнтно сублимирующегося соединения II. Выполненный расчет показал, что отношение  $n/m = 1.1$ . Принимая во внимание точность экспериментальных данных, состав комплекса можно выразить формулой  $\text{CdPiv}_2 \cdot \text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6$ , а его парообразование — реакцией:



При исследовании температурных зависимостей интенсивности ионных токов  $I_{[\text{Cd}_2(\text{Piv})_3]^+}$ ,  $I_{[\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_4]^+}$ ,  $I_{[\text{Cd}_3(\text{Piv})_5]^+}$ ,  $I_{[\text{Cd}_4(\text{Piv})_8]^+}$  (парциальных давлений молекул) в интервале температур 470–530 К по уравнению Клаузиуса–Клапейрона и Вант-Гоффа методом наименьших квадратов были рассчитаны стандартные энтальпии перехода молекул  $\text{Cd}_2(\text{Piv})_4$ ,  $\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6$ ,  $\text{Cd}_4(\text{Piv})_8$  из конденсированной фазы комплекса II в газовую фазу (табл. 5). На рис. 4 в качестве примера приведены результаты одного из экспериментов для иона  $[\text{Cd}_2(\text{Piv})_3]^+$ .

Учитывая низкие температуры эксперимента, было принято, что полученные величины соответствуют температуре 298.15 К, приведенные погрешности представляют собой среднюю квадратичную ошибку единичного измерения. Необходимо отметить, что равенство энтальпий парообразования молекул  $\text{Cd}_2(\text{Piv})_4$  и  $\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6$  является еще одним прямым доказательством конгруэнтной сублимации комплекса II [23].

По найденным термодинамическим характеристикам процессов парообразования молекул  $\text{Cd}_2(\text{Piv})_4$ ,  $\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6$ ,  $\text{Cd}_4(\text{Piv})_8$  рассчитали стандартную энтальпию реакции (6) конгруэнтной сублимации соединения  $\text{CdPiv}_2 \cdot \text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6$

$\Delta_S H_{298}^\circ = 297.0 \pm 12.1$  кДж/моль и стандартную энтальпию реакции диссоциации тетрамерной молекулы  $\text{Cd}_4(\text{Piv})_8$

$$\begin{aligned} \text{Cd}_4(\text{Piv})_{8(\text{газ})} &= 2\text{Cd}_2(\text{Piv})_{4(\text{газ})}, \\ \Delta_D H_{298}^\circ &= 139.7 \pm 16.8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (7)$$

Последняя термодинамическая характеристика была рассчитана и по третьему закону термодинамики. При расчете изменение энтропии реакции диссоциации было принято равным 146.4 Дж/(моль К), значение константы равновесия при  $T = 508$  К было найдено по величинам парциальных давлений, приведенным в табл. 4. Рассчитанная таким образом энтальпия диссоциации оказалась равной  $126.6 \pm 14.3$  кДж/моль. Совпадение этой термодинамической характеристики, полученной двумя независимыми методами, свидетельствует о корректности найденного нами состава насыщенного пара над конгруэнтно сублимирующимся комплексом II.

На основании экспериментальных данных уравнение зависимости общего давления (Па) насыщенного пара над комплексом  $\text{CdPiv}_2 \cdot \text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6$  в замкнутом объеме от температуры может быть представлено в следующем виде:

**Таблица 5.** Значения энтальпий перехода молекул  $\text{Cd}_2(\text{Piv})_4$ ,  $\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6$  и  $\text{Cd}_4(\text{Piv})_8$  из конденсированной в газовую фазу ( $T = 470\text{--}530$  К), кДж/моль

$\text{Cd}_2(\text{Piv})_4$	$\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_6$	$\text{Cd}_4(\text{Piv})_8$	
$\text{Cd}_2(\text{Piv})_3^+$	$\text{Cd}_4\text{O}(\text{Piv})_4^+$	$\text{Cd}_3(\text{Piv})_5^+$	$\text{Cd}_3\text{O}(\text{Piv})_3^+$
$207.2 \pm 8.6$	$195.8 \pm 8.1$	$277.7 \pm 13.1$	$249.7 \pm 3.3$
$203.7 \pm 5.1$	$189.2 \pm 4.3$	$266.9 \pm 3.8$	$269.6 \pm 4.2$
$196.4 \pm 4.0$	$198.7 \pm 2.8$	$269.1 \pm 3.1$	$275.5 \pm 5.0$
$202.7 \pm 4.3$	$180.9 \pm 5.8$	$241.3 \pm 7.3$	$263.8 \pm 5.1$
$189.0 \pm 5.5$	$190.1 \pm 3.5$	$268.3 \pm 4.8$	$244.7 \pm 4.7$
$205.1 \pm 4.3$	$212.2 \pm 8.3$	$254.1 \pm 6.6$	$270.6 \pm 2.5$
$200.1 \pm 5.6$	$205.7 \pm 5.4$	$263.6 \pm 6.8$	$264.2 \pm 3.7$
$199.4 \pm 3.2$	$212.0 \pm 4.1$	$272.2 \pm 4.9$	$243.0 \pm 3.6$
$197.3 \pm 1.4$	$191.6 \pm 2.1$	$272.4 \pm 2.6$	$255.3 \pm 10.3$
$206.2 \pm 4.1$	$211.4 \pm 7.3$	$281.2 \pm 5.3$	$250.2 \pm 9.7$
$194.9 \pm 8.7$	$198.3 \pm 2.8$	$243.0 \pm 9.9$	$242.4 \pm 7.2$
$207.6 \pm 6.2$	$186.6 \pm 11.0$	—	—
$202.8 \pm 8.7$	$191.5 \pm 2.0$	—	—
$195.2 \pm 5.2$	—	—	—
$196.8 \pm 6.1$	—	—	—
$189.7 \pm 2.4$	—	—	—
Среднее			
$199.5 \pm 7.3$	$197.2 \pm 11.9$	$264.5 \pm 13.1$	$254.1 \pm 13.3$

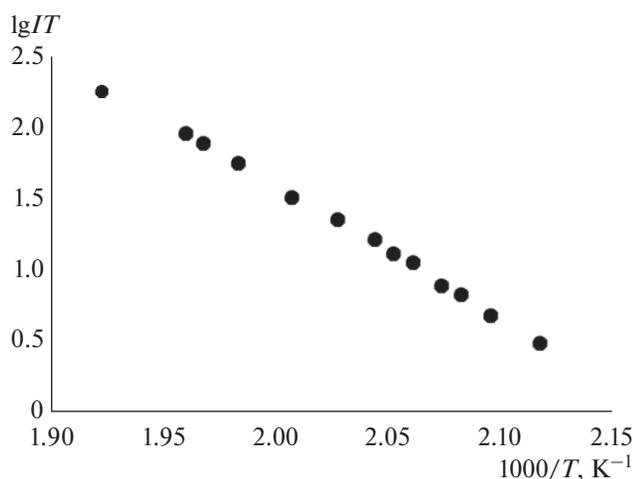


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности ионного тока  $[Cd_2Piv_3]^+$ .

$$\lg p = -(10400 \pm 500)/T + 19.33 \pm 0.16, \quad (8)$$

$$470 \leq T \leq 530 \text{ K.}$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденные термодинамические характеристики парообразования комплекса кадмия  $CdPiv_2 \cdot Cd_4O(Piv)_6$  позволяют рекомендовать это соединение в качестве прекурсора в методике CVD при получении оксидных пленок или покрытий. Это обусловлено его высокой летучестью, относительно простым составом насыщенного пара, конгруэнтным характером парообразования, постоянством термодинамических свойств в течение длительного периода хранения и простотой синтеза.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoel C.A., Mason T.O., Gaillard J.-F., Poepplmeier K.R. // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 12. P. 3569. <https://doi.org/10.1021/cm1004592>
2. Shubin A.A., Sidorak A.V., Ivanov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 3. P. 258. <https://doi.org/10.1134/S1070427214030021>
3. Chang J., Todkar V.V., Mane R.S. et al. // Physica E. 2009. V. 41. P. 1741. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.05.005>
4. Abrutis A., Valincius G., Baltrunas G. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 6817. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.02.075>
5. Henari F.Z., Dakhel A.A. // Laser Phys. 2008. V. 18. P. 1557. <https://doi.org/10.1134/S1054660X08120281>
6. Liu C.P., Foo Y., Kamruzzaman M. et al. // Phys. Rev. Appl. 2016. V. 6. P. 064018. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.6.064018>
7. Dakhel A.A. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2018. V. 85. № 2. P. 311. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4567-9>
8. Reddy Ch.V., Babu B., Shim J. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 112. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.003>
9. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение М.: Наука, 2000. 496 с.
10. Samoilenkov S., Stefan M., Wahl G. et al. // Chem. Vap. Deposition. 2002. № 8. P. 74. [https://doi.org/10.1002/1521-3862\(20020304\)8:2<74::AID-CVDE74>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3862(20020304)8:2<74::AID-CVDE74>3.0.CO;2-B)
11. Kayumova D.B., Malkerova I.P., Shmelev M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 125. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010121>
12. Kayumova D.B., Malkerova I.P., Shmelev M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 12. P. 728. <https://doi.org/10.1134/S1070328418120035>
13. Kuzmina N., Malkerova I., Alikhanyan A. et al. // J. Phys. IV. 2001. № 11. P. r3645. <https://doi.org/10.1051/jp4:2001382>
14. Jones A.C., Hitchman M.L. Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications. Royal Society of Chemistry. 2009. 582 p.
15. Малкерова И.П., Камкин Н.Н., Доброхотова Ж.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 873. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14070216>
16. Kuz'mina N.P., Altsybeev A.E., Malkerova I.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1750. <https://doi.org/10.1134/S0036023606110118>
17. Ijina E., Korjeva A., Kuzmina N. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 1993. V. 18. P. 234. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(93\)90139-E](https://doi.org/10.1016/0921-5107(93)90139-E)
18. Каюмова Д.Б., Камкин Н.Н., Ярышев Н.Г. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. С. 946. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13070131>
19. Gogoleva N.V., Sidorov A.A., Nelyubina Yu.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 473. <https://doi.org/10.1134/S107032841808002X>
20. Morozova E.A., Malkerova I.P., Kiskin M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1436. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110128>
21. Otwo J.W., Stevenson D.P. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 536.
22. Mann J.B. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1646.
23. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.