

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.46+547.442+544.3+536.422:652

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧЕГО КОМПЛЕКСА  
БЕНЗОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА МАГНИЯ  
С N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНОМ

© 2023 г. Е. С. Викулова<sup>a, \*</sup>, С. В. Сысоев<sup>a</sup>, А. В. Сартакова<sup>a, b</sup>, Э. А. Рихтер<sup>a, b</sup>, В. А. Рогов<sup>b, c</sup>,  
А. А. Назарова<sup>a</sup>, Л. Н. Зеленина<sup>a</sup>, Н. Б. Морозова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>c</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: lazorevka@mail.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Для расширения библиотеки летучих прекурсоров магния, аттестованных для эффективного применения в химических газофазных процессах осаждения соответствующих оксидных или фторидных слоев, проведено термодинамическое исследование разнолигандного комплекса  $Mg(tmeda)(btfac)_2$  ( $tmeda = N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин,  $btfac =$  бензоилтрифторацетонат). Процесс плавления изучен с помощью ДСК ( $T_{пл} = 459.4 \pm 0.3$  К,  $\Delta_{пл}H_{459.4}^\circ = 42.9 \pm 0.4$  кДж/моль), процесс сублимации – с помощью метода потока (переноса) в интервале температур 407–447 К ( $\Delta_{субл}H_{427}^\circ = 163 \pm 6$  кДж/моль,  $\Delta_{субл}S_{427} = 293 \pm 14$  Дж/(моль К)). Вещество переходит в газовую фазу с частичным разложением. Проведено термодинамическое моделирование состава конденсированных фаз, образующихся из  $Mg(tmeda)(btfac)_2$  с добавлением  $H_2$  или  $O_2$ , в зависимости от температуры (700–1300 К), общего давления (133–13332 Па) и отношения газа-реагента к прекурсор (0–300). Полученные данные могут быть использованы для определения экспериментальных параметров процессов получения функциональных слоев. Сравнение результатов с аналогичным трифторацетонатным комплексом позволило количественно выявить эффект замены метильной группы в анионном лиганде на фенильную.

**Ключевые слова:** летучие прекурсоры, фазовые превращения, ДСК, давление насыщенного пара, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X22601560, EDN: LQQWNY

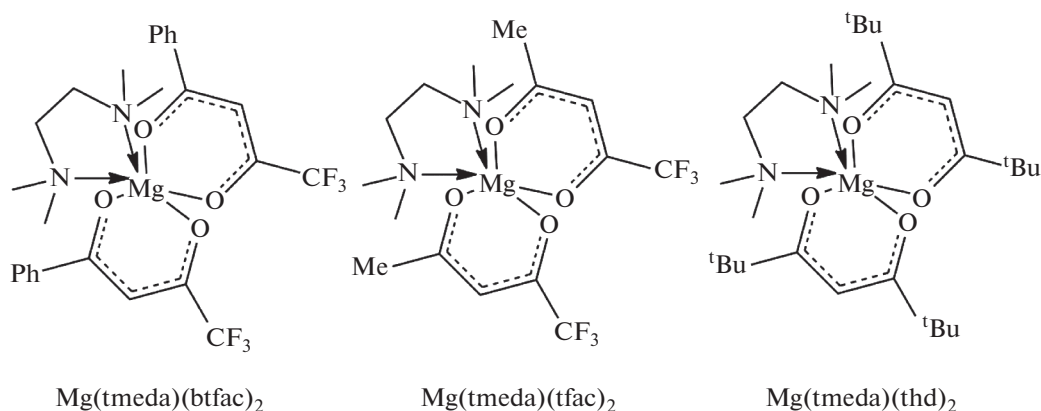
## ВВЕДЕНИЕ

Летучие комплексы металлов востребованы в качестве прекурсоров для получения функциональных неорганических материалов методами химического газофазного (МОСVD) и атомно-слоевого (ALD) осаждения. Поэтому детальное термодинамическое исследование таких соединений важно не только в аспекте накопления фундаментальных данных, но и для эффективного практического использования в процессах МОСVD и ALD.

В частности, данные по температурным зависимостям давления насыщенного пара (тензиметрия) при организации квазиравновесных условий массопереноса позволяют определять количество прекурсора, поступающего в реакционную зону [1]. Это особенно важно для реакторов, конструкции

которых не предусматривают возможности гравиметрического контроля испаренного вещества. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) необходимы для определения интервала возможных температур испарителя, поскольку четко показывают начало разложения соединения в конденсированной фазе. Установленные методом ДСК температуры плавления и твердофазных переходов определяют границы областей измерений для тензиметрических экспериментов. Термодинамические характеристики плавления позволяют оценить параметры сублимации/испарения, если только один из этих процессов исследован экспериментально [1]. Это относится и к процессам сублимации разных полиморфных модификаций соединения.

Термодинамические параметры обсуждаемых фазовых превращений собраны в работе [2] для



**Рис. 1.** Разнолигандные β-дикетонатные комплексы магния (Ph – фенильная группа (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Me – метильная группа (CH<sub>3</sub>), <sup>t</sup>Bu – *трет*-бутильная группа (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)).

широкого ряда соединений, включая летучие комплексы металлов. Для магния термодинамические исследования фокусировались на прекурсорах, не содержащих фтор. Определены параметры сублимации и/или испарения для двух металлоорганических соединений магния (динеопентила [2] и *бис*-циклопентадиенила [2–4]), двух хиолиантных [2, 5, 6] и трех β-иминокетонатных [7] комплексов, *бис*-(дипивалоилметаната) магния [2, 8] и четырех разнолигандных комплексов на его основе с N-донорными хелатирующими молекулами [2, 8–10]. Среди фторированных летучих соединений магния, включающих гомо- и гетеролептические β-дикетонатные комплексы с диаминными [9, 11, 12] и аминокетонатными [13] лигандами соответственно, количественные данные получены только для Mg(tmeda)(tfac)<sub>2</sub>, где tmeda = N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, tfac = трифторацетонат (рис. 1) [14].

Вместе с тем фторированные прекурсоры магния представляют особый интерес для получения пленок MgF<sub>2</sub>. Их можно использовать без дополнительного сореагента (концепция single-source MOCVD [15, 16]) или для перехода к более удобным реагентам в традиционных процессах ALD (например, кислород или пары воды по сравнению с HF [17–20]).

В настоящей работе проведено термодинамическое исследование недавно синтезированного летучего фторированного комплекса Mg(tmeda)(btfac)<sub>2</sub>, где btfac = бензоилтрифторацетонат (рис. 1) [12]. Методами ДСК и потока изучены процессы плавления и сублимации соответственно. Экспериментальные данные дополнены термодинамическим моделированием равновесного состава конденсированных фаз, образующихся при различных температурах, давлениях и стехиометрии реакционной смеси (прекурсор/газ-реагент). Хотя обсуждаемые газофазные процессы осажде-

ния не являются равновесными, выявляемые таким образом тренды полезны для определения условий формирования целевой фазы в реакторах MOCVD [21–23] или ALD [24], в данном случае MgF<sub>2</sub> или MgO.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез** Mg(tmeda)(btfac)<sub>2</sub> осуществляли по методике [12] взаимодействием соответствующего диаква-β-дикетоната магния с диамином. Продукт очищали двукратной вакуумной сублимацией (423 К/1.33 Па). Результаты элементного анализа и ЯМР-спектроскопии подтверждают чистоту полученного образца (≥99.5%).

**Элементный анализ** (Химический исследовательский ЦКП СО РАН) проводили согласно [24], стандартные погрешности составляют ≤0.5 мас. %:

	F	C	H	N
Найдено, %:	19.7;	55.0;	4.8;	4.9.
Для C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Mg				
вычислено, %:	20.0;	54.8;	4.9;	4.9.

ЯМР <sup>1</sup>H: 500.129 МГц, ЯМР <sup>13</sup>C: 125.757 МГц. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 7.26 ppm): 7.88 (d, J<sub>H,H</sub> = 7.3 Гц, 4H, o-H<sub>Ph</sub>, btfac), 7.46 (t, J<sub>H,H</sub> = 7.3 Гц, 2H, p-H<sub>Ph</sub>, btfac), 7.39 (t, J<sub>H,H</sub> = 7.3 Гц, 4H, m-H<sub>Ph</sub>, btfac), 6.35 (s, 2H, CH, btfac), 2.62 (s, 4H, CH<sub>2</sub>, tmeda), 2.36 (s, 12H, CH<sub>3</sub>, tmeda). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 77.16 ppm): 181.81 (s, C=O, btfac), 172.79 (q, J<sub>C,F</sub> = 31.2 Гц, C=O, btfac), 119.35 (q, J<sub>C,F</sub> = 285.7, CF<sub>3</sub>, btfac), 139.20 (s, C<sub>i</sub>(Ph), btfac), 131.84 (s, C<sub>p</sub>(Ph), btfac), 128.43, 127.69 (s + s, C<sub>o/m</sub>(Ph), btfac), 90.96 (s, CH, btfac), 56.51 (s, CH<sub>2</sub>, tmeda), 46.57 (s, CH<sub>3</sub>, tmeda).

**Рентгенофазовый анализ** (дифрактометр Shimadzu XRD-7000,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, линейный детектор One Sight, диапазон  $2\theta = 5^\circ\text{--}40^\circ$ ,  $0.0143$  град/с) подтверждает фазовую чистоту образца. Экспериментальная порошкограмма (рис. 2) соответствует рассчитанной по монокристалльным данным [12].

**Дифференциальную сканирующую калориметрию** проводили на калориметре Setaram Sensys DSC TG при скорости нагрева  $1.0$  К/мин. Стандартные погрешности измерения температуры плавления и теплового эффекта составили  $<0.5$  К и  $1.0\%$  соответственно (калибровка по металлическому In). Исследуемые образцы ( $14.8\text{--}17.0$  мг) были помещены в вакуумированные стеклянные ампулы.

**Температурную зависимость давления насыщенного пара** над кристаллическим  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  измеряли методом потока (переноса) на оригинальной установке [9, 14], в качестве газа-носителя использовали гелий. Квазиравновесные условия были доказаны неизменностью получаемых величин давления от скорости его потока ( $0.5\text{--}2.0$  л/ч). Количество вещества, перешедшего в газовую фазу при определенной температуре (в испарителе,  $T_{\text{экс}}$ ) и сконденсированного в зоне охлаждения (в приемнике,  $T_{\text{ком}}$ ), было определено гравиметрически ( $\Delta m$ ). Расчет величин парциального давления пара  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  проводили с использованием общего давления в реакторе ( $p_{\text{общ}}$ ):

$$p = p_{\text{общ}} n / (n + N_{\text{He}}),$$

где  $N_{\text{He}}$  – количество газа-носителя He (моль),  $n$  – количество сублимированного/сконденсированного  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  (моль). Последнее определяли в предположении мономерного состава паровой фазы ( $n = \Delta m / M$ ,  $M = 570.81$  г/моль). Следует

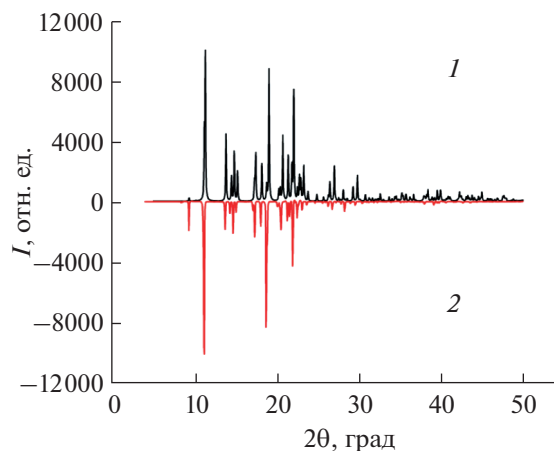


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  (1 – теоретическая [12], 2 – экспериментальная).

отметить, что для родственных комплексов, обсуждаемых в работе (рис. 1), мономерность паров подтверждена масс-спектрометрически [14, 26]. При точности измерения температуры, расхода гелия и массы вещества, равной  $0.5$  К,  $2\%$  и  $5 \times 10^{-4}$  г соответственно стандартная погрешность определения давления не превышала  $5\%$ . Первичные экспериментальные данные (конденсат) приведены в табл. 1. При статистической обработке использованы такие же целевые функции, как и в работах, посвященных изучению родственных комплексов [9, 14].

**Термодинамическое моделирование** проводили согласно подходам, разработанным в Институте неорганической химии СО РАН [27], когда задача расчета равновесия сводилась к минимизации  $\Delta G$  системы при определенных соотношениях потоков элементов, заданных составом вещества и реакционной атмосферы, с условием постоянства

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные, полученные для  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  методом потока

$T$ , К	Масса конденсата, мг	Скорость потока He, л/ч	Время эксперимента, ч	$p_{\text{экс}}$ *	$p_{\text{расч}}$ **
				Па	
407.65	8.4	2.015	72.0	0.22	0.25
413.15	14.5	2.015	72.0	0.39	0.47
423.15	1.7	2.015	2.0	1.63	1.43
423.15	17.9	2.015	20.0	1.72	1.43
433.15	5.2	2.015	2.0	4.99	4.17
433.15	17.0	0.923	18.0	3.96	4.17
440.15	14.7	2.015	3.0	9.40	8.58
445.15	14.2	2.015	2.1	13.0	14.2
447.15	6.9	0.923	2.0	14.4	17.2

\*Рассчитано из первичных данных, как описано в Экспериментальной части.

\*\*Рассчитано из полученного уравнения  $p(T)$ -зависимости.

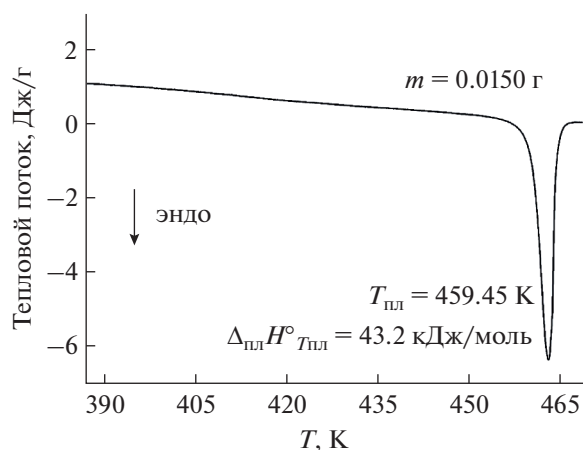


Рис. 3. Типичная кривая ДСК для  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$ .

состава конденсированных фаз и соответствия газовых смесей закону Дальтона. В расчетах учитывали кристаллические фазы  $\text{Mg}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  и 92 молекулярные формы газовой фазы. Использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ ( $\Delta_{\text{обр}}H^\circ(298 \text{ K})$ ,  $S^\circ(298 \text{ K})$ ,  $C_p^0 = f(T)$  [28]), базу данных и прикладную программу расчета равновесий банка данных по свойствам материалов электронной техники [29, 30]. Доступ к базе данных и расчетной программе возможен через авторов настоящей работы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

$\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  формируется как однофазный продукт (рис. 2) независимо от условий очистки (сублимация/перекристаллизация), хотя для родственного трифторацетилацетонатного комплекса (рис. 1) характерно образование полиморфных модификаций [31]. Вероятно, это связано с детерминированностью мотива кристаллической упаковки вследствие наличия ароматических фенильных групп [12]. В связи с этим никаких твердофазных превращений не наблюдалось на кривых ДСК до температуры плавления.

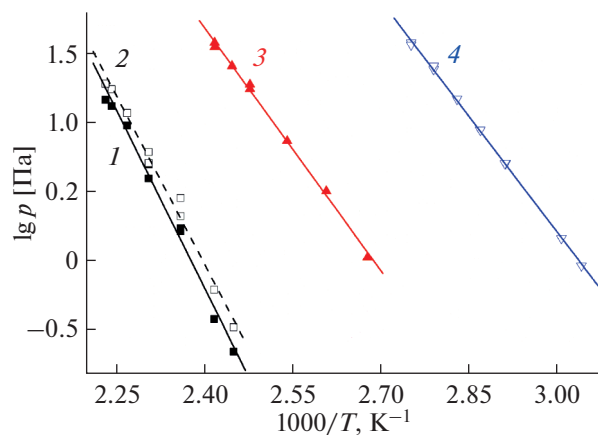
Типичный пик плавления  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  приведен на рис. 3. Данные по температуре и тепловому эффекту повторного нагрева навески  $m = 0.0150 \text{ г}$  после недельной выдержки совпадают в пределах указанной точности метода. В результате статистической обработки получены следующие параметры:  $T_{\text{пл}} = 459.4 \pm 0.3 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^\circ = 42.9 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^\circ = 93.4 \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$ . Таким образом, в разнолигандных комплексах  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$  замена метильной группы ( $\text{L} = \text{tfac}$  [9]) на фенильную ( $\text{L} = \text{btfac}$ ) приводит к существенному увеличению температуры плавления

( $\sim 94 \text{ K}$ ) и соответствующих термодинамических величин. Это согласуется с высокой энергией кристаллической решетки, ранее рассчитанной для изучаемого комплекса [12]. Вместе с тем фторированный комплекс  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  является более низкоплавким (разница  $\sim 30 \text{ K}$ ) по сравнению с родственным дипивалоилметанатным комплексом, не содержащим фтор (рис. 1).

Тензиметрическое исследование процесса сублимации проведено в интервале температур 407–447 K. Во всем диапазоне парообразование  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  сопровождается частичным разложением, на что указывает превышение потери массы источника по сравнению с привесом приемника (разница  $\sim 30\%$ , рис. 3). Данные элементного и рентгенофазового анализа образцов из приемника подтверждают чистоту получаемого конденсата. Таким образом, обработка данных по конденсированному веществу представляет наиболее корректные уравнение температурной зависимости и величины соответствующих термодинамических функций:  $\ln(p/p^\circ) \pm t \sigma = 35.2 - 19620/T$  (давление в атмосферах,  $\sigma^2 = 545000/T^2 - 2540/T + 2.96$ ),  $\Delta_{\text{субл}}H_{427}^\circ = 163 \pm 6 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{субл}}S_{427}^\circ = 293 \pm 14 \text{ Дж/(моль K)}$ . Получаемые из этого уравнения величины давления пара в пределах указанной точности метода совпадают с рассчитанными из первичных экспериментальных данных (табл. 1).

Сравнение величин давления пара для исследуемого соединения и родственных комплексов  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$  представлено на рис. 4. Можно оценить, что замена метильной группы ( $\text{L} = \text{tfac}$  [14]) на фенильную ( $\text{L} = \text{btfac}$ ) приводит к понижению давления пара примерно на три порядка. Более того, введение ароматического заместителя в  $\beta$ -дикетонатный лиганд делает фторированный комплекс магния менее летучим по сравнению с нефторированным аналогом ( $\text{L} = \text{thd}$  [9]), разница в величинах давления пара примерно два порядка). Таким образом, новый прекурсор  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  расширяет “диапазон летучести” соединений магния, что особенно востребовано при подборе комбинаций прекурсоров разных металлов для процессов соосаждения многокомпонентных систем.

Спецификой фторированных летучих прекурсоров ряда металлов, включая щелочноземельные, является возможность получения соответствующих оксидных, фторидных или смешанных фаз в зависимости от условий осаждения [14, 32–35]. Применение инструментов термодинамического моделирования позволяет перейти от полномерного эмпирического поиска параметров формирования целевой фазы к адаптации выявленных трендов в изменении фазового состава образующихся материалов от температуры, давления, реакционной атмосферы и соотношения входных



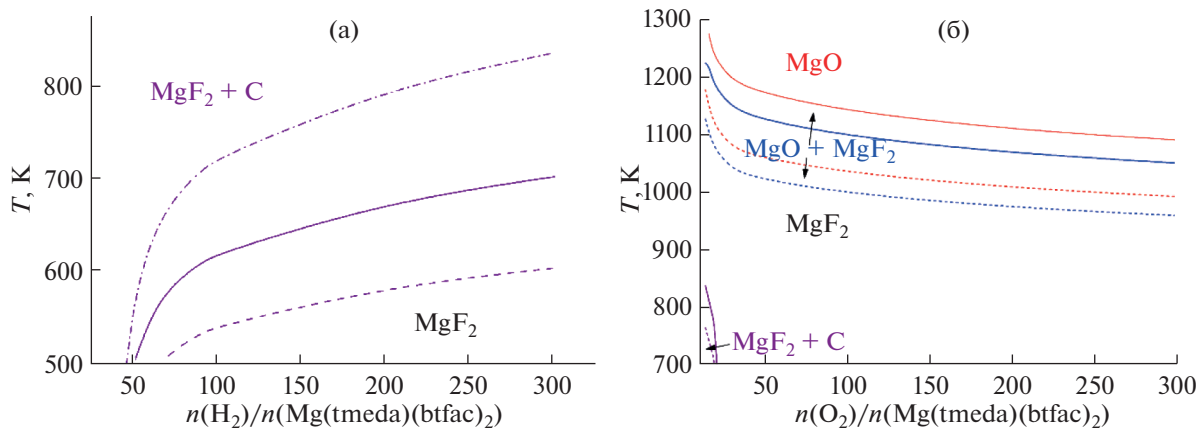
**Рис. 4.** Температурные зависимости давления насыщенного пара над кристаллическими комплексами магния:  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  (1 – давление рассчитано из массы вещества, осажденного в приемнике (конденсат), 2 – давление рассчитано из массы вещества, сублимированного в источнике),  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2$  (3) [9] и  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2$  (4) [14].

газовых потоков. Такой подход использован нами в работе [14] для определения условий осаждения  $\text{MgO}$  из фторированных прекурсоров обсуждаемого класса. Было показано, что введение паров воды приводит к увеличению области температур формирования оксидной фазы [14], и рассчитанные температуры согласуются с использованными в экспериментах МOCVD по получению пленок  $\text{MgO}$  [11]. В настоящей работе мы сфокусировались на условиях получения  $\text{MgF}_2$ , поэтому в качестве газов-реагентов рассматривали кислород и водород. Общее давление задавали в интервале 133–1333 Па, характерном для реакторов МOCVD и ALD, а температуру процесса и соот-

ношение молей газа-реагента к прекурсоры варьировали в широком интервале.

Согласно расчетам, при термическом разложении  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  без добавления газа-реагента и в присутствии водорода практически во всем интервале температур прогнозируется образование  $\text{MgF}_2$  с примесью графита, кроме низкотемпературной области, где возможно осаждение чистого  $\text{MgF}_2$  (рис. 5а). При этом увеличение количества водорода приводит к росту области образования чистой фазы. Так, в интервале  $n(\text{H}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) = 50\text{--}300$  температурная граница  $\text{MgF}_2/(\text{MgF}_2 + \text{C})$  возрастает от 505 до 702 К ( $p = 1333$  Па). Уменьшение общего давления в системе приводит к заметному понижению температурных границ образования смешанной фазы. Например, понижение давления до 133 Па сопровождается снижением температурной границы  $\text{MgF}_2/(\text{MgF}_2 + \text{C})$  на 70 К при  $n(\text{H}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) = 70$  и на 100 К при  $n(\text{H}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) = 300$ . В то время как повышение общего давления значительно расширяет зону образования чистого  $\text{MgF}_2$ . Так, увеличенные давления на порядок (от 1333 до 13332 Па) приводит к повышению температурной границы появления углерода на 70–120 К без изменения ее профиля.

В присутствии кислорода (рис. 5б) при том же ( $p = 1333$  Па) давлении температурные границы образования примеси графита выше, а требуемое отношение газа реагента и прекурсора меньше: фазы  $\text{MgF}_2$  и  $\text{C}$  сосуществуют при  $n(\text{O}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) \leq 20$  и температурах  $< 850$  К. При увеличении температуры процесса и количества кислорода прогнозируется формирование чистой фазы  $\text{MgF}_2$ . Вместе с тем при высоких температурах ожидается появление оксидной



**Рис. 5.** Равновесные CVD-диаграммы систем  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2 + \text{H}_2$  (а) и  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2 + \text{O}_2$  (б), показывающие температуры фазовых границ  $\text{MgF}_2 + \text{C}/\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgF}_2/\text{MgO} + \text{MgF}_2$  и  $\text{MgO} + \text{MgF}_2/\text{MgO}$  при общем давлении 133 Па (пунктирные кривые), 1333 Па (сплошные кривые), и 13332 Па (штрихпунктирная кривая) в зависимости от стехиометрии реакционной смеси.

фазы: вначале наблюдается узкая область одно-временного образования  $\text{MgF}_2 + \text{MgO}$ , а затем чистого  $\text{MgO}$  (рис. 5б). Температурные границы этих областей понижаются при увеличении количества кислорода. Наиболее выраженное изменение наблюдается в диапазоне  $n(\text{O}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2) \leq 50$ , фазовые границы  $\text{MgF}_2/\text{MgO} + \text{MgF}_2$  и  $\text{MgO} + \text{MgF}_2/\text{MgO}$  понижаются до 1130 и 1182 К соответственно, т.е. разница составляет  $\sim 100$  К. В интервале соотношения реагентов от 50 до 300 изменение уже не превышает 80 К. В этом диапазоне ширина зоны сосуществования фаз  $\text{MgO} + \text{MgF}_2$  меняется незначительно – температурный интервал между фазовыми границами  $\text{MgF}_2/\text{MgO} + \text{MgF}_2$  и  $\text{MgO} + \text{MgF}_2/\text{MgO}$  уменьшается от 47 до 40 К.

Уменьшение общего давления в системе (рис. 5) приводит к заметному понижению температурных границ образования оксидной фазы и уменьшению зоны  $\text{MgO} + \text{MgF}_2$ . Например, десятикратное снижение давления (до 133 Па) отражается в снижении фазовых границ  $\text{MgF}_2/\text{MgO} + \text{MgF}_2$  и  $\text{MgO} + \text{MgF}_2/\text{MgO}$  примерно на 100 К и уменьшении интервала между ними на 7 К (15–20% от ширины зоны при 1333 Па). Температурная граница углеродсодержащей зоны ( $\text{MgF}_2 + \text{C}$ ) также опускается с уменьшением давления.

Сравнивая результаты моделирования систем  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2 + \text{O}_2$  для родственных фторированных прекурсоров ( $\text{L} = \text{tfac}$  [14],  $\text{btfac}$ ), необходимо отметить, что общий вид кривых температуры фазовых границ в зависимости от стехиометрии реакционной смеси (CVD-диаграмма, рис. 5б) сохраняется. Однако большее содержание углерода в лиганде  $\text{btfac}$  ожидаемо увеличивает область формирования графита (фазы  $\text{MgF}_2 + \text{C}$ ): температура  $< 850$  К, соотношение реагентов  $< 20$  для  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  и температура  $< 805$  К, соотношение реагентов  $< 15$  для  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2$  [14]. При соотношениях  $n(\text{O}_2)/n(\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2) < 25$  температурные границы образования оксидной фазы выше для  $\text{L} = \text{tfac}$ . При большем количестве кислорода картина инвертируется ( $\text{L} = \text{btfac} > \text{tfac}$ ), но разница между границами невелика ( $\sim 10$  К).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ДСК и тензиметрии (потока) проведено термодинамическое исследование летучего комплекса  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  как возможного прекурсора для химического газофазного и атомно-слоевого осаждения. Определено уравнение  $p(T)$  зависимости давления насыщенного пара (407–447 К) и термодинамические параметры процессов плавления и сублимации. Установлено, что для фторированных комплексов  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$  замена метильной группы в  $\beta$ -дикетонатном лиган-

де  $\text{L} = \text{CF}_3\text{COCHCOR}$  на фенильную приводит к повышению температуры плавления ( $\sim 94$  К) и понижению давления пара ( $\sim 3$  порядка).

Анализ результатов термодинамического моделирования позволяет рекомендовать для получения наиболее чистых слоев  $\text{MgF}_2$  из  $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{btfac})_2$  в присутствии  $\text{H}_2$  использование больших концентраций газа-реагента (соотношение водород/прекурсор  $> 50$ ). Сравнительно высокое общее давление в системе позволяет использовать более низкие температуры осаждения: например, при 13332 Па фаза графита появляется при 835 К, при 1333 Па – при 700 К. В присутствии  $\text{O}_2$  целесообразно проводить процесс при соотношении газ-реагент/прекурсор  $> 20$ . Увеличение общего давления в реакторе расширяет диапазон формирования чистой фазы  $\text{MgF}_2$ . С другой стороны, введение кислорода дает возможность получения  $\text{MgO}$ , для чего благоприятны наиболее низкие давления и высокие температуры (например,  $T > 1100$  К при 133 Па). В определенных условиях можно получать смешанные оксидно-фторидные системы.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Химическому исследовательскому ЦКП СО РАН (НИОХ СО РАН) за выполнение элементного анализа и ЦКП ИНХ СО РАН за запись ЯМР-спектров и дифрактограмм (госзадание ИНХ СО РАН, проекты № 121031700314-5 и 121031700313-8).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 21-73-00252).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 63. P. 38158.
2. Acree Jr.W., Chickos J.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2017. V. 46. № 1. P. 013104. <https://doi.org/10.1063/1.4970519>
3. Hull H.S., Reid A.F., Turnbull A.G. // Aust. J. Chem. 1965. V. 18. № 2. P. 249. <https://doi.org/10.1071/CH9650249>
4. Hayashi D., Teraoka A., Sakaguchi Y. et al. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 453. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.002>
5. Ribeiro da Silva M.A.V., Matos M.A.R., Goncalves J.M. et al. // Thermochim. Acta. 1994. V. 247. P. 245. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80125-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80125-8)
6. Ribeiro da Silva M.A.V., Matos M.A.R., Goncalves J.M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 30. P. 299. <https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0299>

7. Pousaneh E., Rüffer T., Assim K. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 35. P. 19668. <https://doi.org/10.1039/c8ra01851k>
8. Maria M., Selvakumar J., Raghunathan V.S. et al. // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 204. № 1–2. P. 222. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.022>
9. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Korolkov I.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 118. № 2. P. 849. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3997-7>
10. Zherikova K.V., Vikulova E.S., Makarenko A.M. et al. // Thermochim. Acta. 2020. V. 689. P. 178643. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178643>
11. Wang L., Yang Y., Ni J. et al. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 23. P. 5697. <https://doi.org/10.1021/cm0512528>
12. Вуклова Е.С., Сухих А.С., Михайлова М.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 8. С. 97037. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id97037](https://doi.org/10.26902/JSC_id97037)
13. Kim H.S., George S.M., Park B.K. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 5. P. 2103. <https://doi.org/10.1039/c4dt03497j>
14. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Sysoev S.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 137. P. 923. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-07991-y>
15. Fragala M.E., Toro R.G., Rossi P. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 10. P. 2062. <https://doi.org/10.1021/cm802923w>
16. Fragala M.E., Toro R.G., Privitera S. et al. // Chem. Vapor Deposit. 2011. V. 17. № 4–6. P. 80. <https://doi.org/10.1002/cvde.201106849>
17. Hennessy J., Jewell A.D., Greer F. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2015. V. 33. № 1. P. 01A125. <https://doi.org/10.1116/1.4901808>
18. Lee Y., Sun H., Young M.J. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 7. P. 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04360>
19. Mäntymäki M., Ritala M., Leskelä M. // Coatings. 2018. V. 8. № 8. P. 277. <https://doi.org/10.3390/coatings8080277>
20. Lee S.H., Park H., Kim H. et al. // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 191. P. 110327. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110327>
21. Merenkov I.S., Gostevskii B.A., Krasnov P.O. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 20. P. 11926. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01651D>
22. Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 1983. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2656-3>
23. Shestakov V.A., Kosinova M.L. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 8. P. 1446. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3238-8>
24. Drozdov E.O., Dubrovenskii S.D., Malygin A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 5. P. 880. <https://doi.org/10.1134/S1070363220050217>
25. Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Y. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 183. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.01.009>
26. Hatanpää T., Kansikas J., Mutikainen I. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 4. P. 788. <https://doi.org/10.1021/ic000310i>
27. Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A. et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 293. P. 11. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09071-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09071-2)
28. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. / М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.
29. Кузнецов Ф.А., Воронков М.Г., Борисов В.О. и др. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники. Серия “Интеграционные проекты СО РАН”. Вып. 37 Н.: Изд. СО РАН, 2013. 176 с.
30. Киселева Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений: использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. С. 13.
31. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Piryazev D.A. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 1681. <https://doi.org/10.1134/S0022476617080297>
32. Tsybarenko D.M., Makarevich A.M., Shchukin A.E. et al. // Polyhedron. 2017. V. 134. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.062>
33. Mishra S., Daniele S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8379. <https://doi.org/10.1021/cr400637c>
34. Pellegrino A.L., Lucchini G., Speghini A. et al. // J. Mater. Res. 2020. V. 35. № 21. P. 2950. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.253>
35. Pochekutova T.S., Khamylov V.K., Fukin G.K. et al. // Polyhedron. 2020. V. 177. P. 114263. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114263>