

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИИ ТРИС(2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛГЕПТАН- 3,5-ДИОНАТО)ИТТРИЯ(III) В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2021 г. Л. Н. Зеленина*, Т. П. Чусова

*Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия
e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Поступило в Редакцию 9 июня 2021 г.

После доработки 2 июля 2021 г.

Принято к печати 3 июля 2021 г.

Давление насыщенного и ненасыщенного пара трис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)иттрия(III), $Y(thd)_3$, измерено статическим методом с мембранным нуль-манометром в широком интервале температур (179.5–418°C) и давлений (300–5220 Па). Рассчитанная из полученных данных средняя молекулярная масса газа в ненасыщенном паре однозначно указывает, что газовая фаза над жидким соединением состоит из молекул димера $Y_2(thd)_6$. Из температурной зависимости молекулярной массы следует, что в ненасыщенном паре димер диссоциирует на мономер $Y(thd)_3$, а при более высокой температуре мономер диссоциирует до $Y(thd)_2$. Рассчитаны термодинамические характеристики диссоциации и уточнены термодинамические параметры испарения $Y(thd)_3$, хорошо согласующиеся с данными масс-спектрометрии и электронографии пара $Y(thd)_3$.

Ключевые слова: статическая тензиметрия, диссоциация, термодинамические характеристики

DOI: 10.31857/S0044460X21100097

β -Дикетонатные комплексы иттрия используются в качестве удобных и относительно недорогих прекурсоров для металлоорганического химического осаждения из паровой фазы тонких пленок сверхпроводящих фаз [1], а также для получения пленок оксида иттрия (Y_2O_3), обладающего уникальной комбинацией диэлектрических, оптических и термических свойств. Оксид иттрия имеет высокую диэлектрическую проницаемость (ϵ 10 [2]), широкий диапазон оптической передачи (0.25–8 мкм [3]) и высокую температуру плавления (2705 К) [4]. Трис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)иттрий(III) чаще всего используют в качестве прекурсора для нанесения высокотемпературных защитных покрытий (диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия) на детали газовых турбин [5–8], поскольку он обладает достаточной термической стабильностью и

его можно испарять при повышенных температурах, создавая высокие концентрации паров в зоне осаждения и большие скорости роста покрытий. Для максимального использования преимуществ и наиболее эффективной организации осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы необходимы подробные сведения о физико-химических свойствах прекурсора, о его термической устойчивости, о давлении насыщенного и ненасыщенного пара, о молекулярных формах, присутствующих в газовой фазе в широком диапазоне температур, о зависимости состава пара от температуры. Такая информация может быть получена методом статической тензиметрии с мембранным нуль-манометром.

Ранее (оп. № 1–3) был изучен насыщенный и ненасыщенный пар $Y(thd)_3$ и сделан вывод о су-

Таблица 1. Условия проведения экспериментов

№ опыта	ΔT , °C	Δp , Па	Исходная концентрация Y в образце, г-ат/л, $\times 10^4$	m , г	V , мл	Исходная концентрация $Y(\text{thd})_3$, г/л
4	181.0–366	350–3510	6.015	0.0153	39.82	0.38
5	181.5–403	300–5010	5.300	0.0150	43.98	0.34
6	185.0–401	390–3610	3.660	0.0161	68.80	0.23
7	179.5–418	320–5220	4.520	0.0218	75.44	0.29

существовании полимерных форм в газовой фазе [9]. Количественные характеристики деполимеризации до мономера, а также дальнейшей диссоциации мономера рассчитать не удалось из-за недостатка экспериментальных данных по насыщенному пару. Диссоциация мономера $Y(\text{thd})_3$ в газовой фазе до устойчивого радикала $Y(\text{thd})_2$ при температурах выше 573 К была доказана методами масс-спектрометрии и электронографии [10, 11]. Термодинамические характеристики процессов, происходящих в газовой фазе $Y(\text{thd})_3$, до сих пор не определены. Поэтому нами детально изучены термодинамические процессы диссоциации $Y(\text{thd})_3$ в газовой фазе.

Давление насыщенного [над $Y(\text{thd})_3(\text{ж})$] и ненасыщенного пара $Y(\text{thd})_3$ измерено в четырех экспериментах (оп. № 4–7) с различными массами исследуемого соединения и объемами манометра. Эксперименты проводили в широком интервале температур (179.5–418°C), давлений (300–5220 Па)

и концентраций (0.23–0.38 г/л). Условия проведения экспериментов представлены в табл. 1, экспериментальные данные – на рис. 1. На этом же рисунке приведены данные опытов № 1–3 [9], поскольку они включены в совместную обработку опытов № 1–7.

Экспериментальные данные по насыщенному пару с различными исходными концентрациями $Y(\text{thd})_3$ лежат на одной прямой, что свидетельствует о моновариантности процесса. Данные по насыщенному пару (7 экспериментов, 68 точек) обработаны методом наименьших квадратов с использованием функции Ψ [12] (1).

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} [p_{\text{эксп}}^{(ij)} - p_{\text{расч}}^{(ij)}]^2 / W_{ij}, \quad (1)$$

$$W_{ij} = \Delta p_{ij}^2 + \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ij}^2 \Delta T_{ij}^2.$$

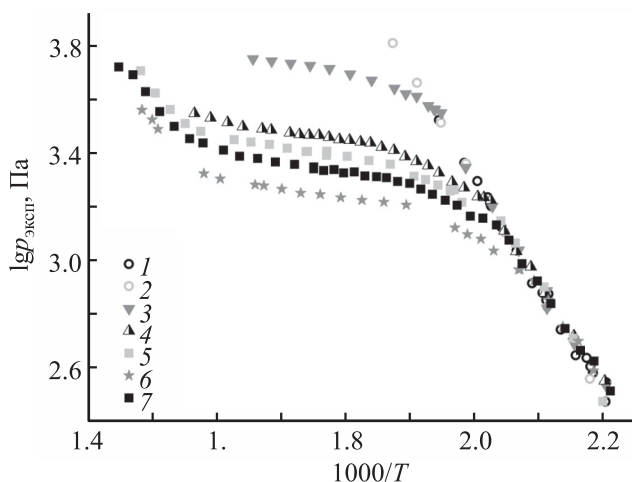


Рис. 1. Экспериментальные данные в координатах $\lg p$ – $1000/T$, полученные в оп. № 1–3 [9] и 4–7.

Здесь N – количество экспериментов; n_i – число экспериментальных точек в i -том эксперименте; $p_{\text{эксп}}^{(ij)}$ – экспериментально измеренное давление; $p_{\text{расч}}^{(ij)}$ – давление, рассчитанное с помощью уравнения изотермы; W_{ij} – весовая функция, учитывающая погрешности давления и температуры.

Функция Ψ использует принцип максимального правдоподобия в методе наименьших квадратов для оценки термодинамических параметров процесса. Искомыми параметрами были энтальпия и энтропия испарения при средней температуре, поскольку данные по теплоемкости рассматриваемого комплекса отсутствуют. Минимизацию функции Ψ в пространстве искомых параметров проводили с помощью программы, реализующей алгоритм модифицированного метода Ньютона–Гаусса с выбором шага по направлению. Полученные ре-

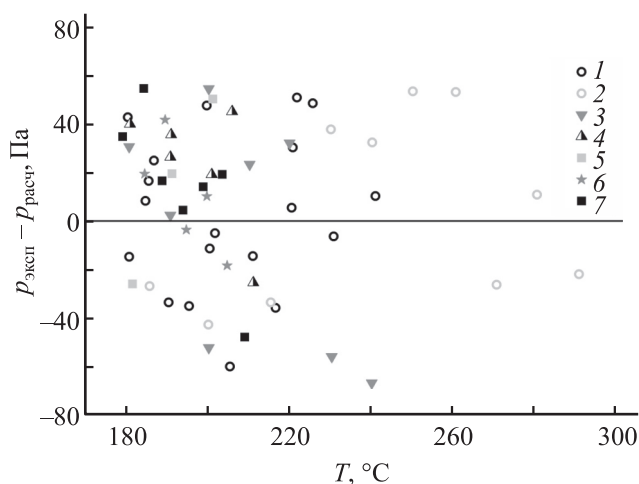


Рис. 2. Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по уравнению $\ln(p/p^0) = f(T)$.

зультаты хорошо согласуются с предыдущей работой [9], но имеют меньшую неопределенность значений из-за большего количества экспериментальных точек.

$\ln(p/p^0) \pm 2\sigma = A - B/T;$ $\sigma^2 = f(T)$	$\Delta_{\text{исп}} H_{509}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{исп}} S_{509}^{\circ}$, Дж/(моль·К)
$14.367 - 9153.3/T;$ $588.87/T^2 - 2.268/T + 0.00219$	76.10 ± 0.40	119.45 ± 0.78

p^0 – стандартное давление, 10^5 Па; $\sigma^2 = f(T)$ – дисперсия рассчитанного давления.

По отклонению экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по уравнению $\ln(p/p^0) = f(T)$ (рис. 2) видно, что разброс точек носит случайный характер, а отклонения не превышают предельно допустимых значений, рассчитанных из погрешностей измерений температуры и давления, что указывает на отсутствие систематических ошибок в экспериментах.

Давление ненасыщенного пара [вся навеска $Y(\text{thd})_3$ перешла в газовую фазу] измерено в пяти экспериментах (оп. № 3 [9] и 4–7). Молекулярная масса газовой фазы, рассчитанная по закону идеального газа в точках выхода в ненасыщенный пар [отклонение от линии температурной зависимости давления испарения $Y(\text{thd})_3$], близка к молекулярной массе димера $Y_2(\text{thd})_6$ (1277.4 г/моль) (рис. 3). С повышением температуры молекулярная масса

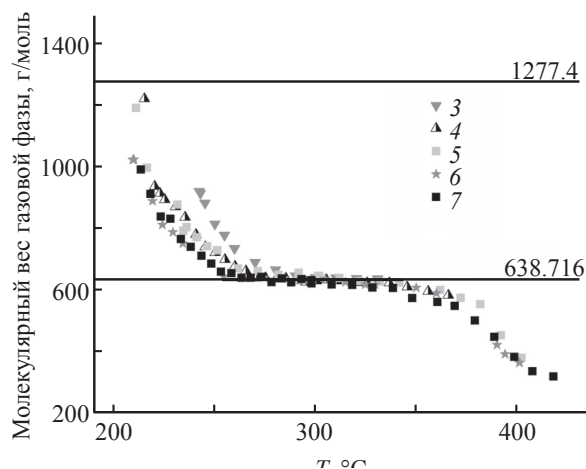
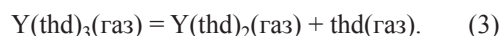


Рис. 3. Температурная зависимость средней молекулярной массы ненасыщенного пара.

уменьшается до массы мономера (638.7 г/моль) и в интервале температур 260–330°C остается практически постоянной. При более высоких температурах молекулярная масса начинает уменьшаться, что означает распад мономера на более мелкие фрагменты.

На основании данных по температурной зависимости молекулярной массы ненасыщенного пара предложена двухступенчатая (2), (3) модель диссоциации в газовой фазе.



Химические формы, участвующие в реакции (3), определены масс-спектрометрическими и электронографическими методами, рассмотрена особая устойчивость молекулярной формы $Y(\text{thd})_2$ [10, 11]. Изменение координационного числа иттрия от 6 до 4 содействует упрочнению связей $Y-O$, плоское строение молекулы $Y(\text{thd})_2$ способствует образованию π -связи между иттрием и лигандом. Вследствие этого связывание $Y(\text{thd})_2$ и thd в молекулу $Y(\text{thd})_3$ стерически затруднено и происходит очень медленно.

В общем случае, система независимых химических реакций принятой физико-химической модели газовой фазы имеет вид (4).

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций (2), (3)^a

Реакция	$\ln K_p \pm 2\sigma = A - B/T; \sigma^2 = f(T)$	$\Delta_{\text{пр}}H_{572}^\circ$, кДж/ моль	$\Delta_{\text{пр}}S_{572}^\circ$, Дж/(моль·К)
2	$-5440/T + 9.9$ $10452/T^2 - 41.799/T + 0.04181$	45.2 ± 1.7	82.1 ± 3.4
3	$-14150/T + 20.2$ $34757/T^2 - 103.15/T + 0.07653$	117.6 ± 3.1	167.8 ± 4.6

^a Температурная зависимость константы равновесия $\ln K_p \pm 2\sigma = A - B/T; \sigma^2 = f(T)$ – дисперсия рассчитанной константы; энтальпия ($\Delta_{\text{пр}}H_{572}^\circ$) и энтропия ($\Delta_{\text{пр}}S_{572}^\circ$) при средней температуре исследованного интервала ($T 572$ К).

$$\begin{cases} \ln K_x = \sum_{h=1}^4 \alpha_{xh} \ln p_{(h)}^{(ij)} = \frac{\Delta S_x^\circ(T_{\text{cp}})}{R} - \frac{\Delta H_x^\circ(T_{\text{cp}})}{RT^{(ij)}} \\ \frac{n_{\text{thd}}^i RT^{(ij)}}{V^i(T^{(ij)})} = \sum_{h=1}^4 \gamma P_h^{(ij)} \\ \frac{n_Y^i RT^{(ij)}}{V^i(T^{(ij)})} = \sum_{h=1}^3 \beta p_h^{(ij)} \end{cases} \quad (4)$$

Здесь i – номер эксперимента; j – номер экспериментальной точки в i -том эксперименте, x – номер независимой химической реакции ($x = 2, 3$), h – номер молекулярной формы ($h = 1, \dots, 4$), K_x – константа равновесия реакции x , p_h – парциальное давление формы h ; T , V – температура и объем соответственно; $n_Y^{(i)}$ – суммарное количество молей иттрия в i -том эксперименте; $n_{\text{thd}}^{(i)}$ – суммарное количество молей thd в i -том эксперименте; $\Delta H_x^\circ(T_{\text{cp}})$, $\Delta S_x^\circ(T_{\text{cp}})$ – стандартные энтальпия и энтропия реакции x ; β – количество атомов иттрия в форме h ; γ – количество частиц thd в форме h ; α_{xh} – стехиометрический коэффициент формы h в реакции x .

При фиксированных значениях температуры, констант равновесия и концентраций иттрия и thd система уравнений (4) имеет единственное решение относительно парциальных давлений всех молекулярных форм ненасыщенного пара [13].

Общее давление в j -той экспериментальной точке i -того эксперимента рассчитывали (5) по закону Дальтона. Сравнивая его с экспериментальным давлением, уточняли константы равновесий.

$$p_{\text{tot}}^{(ij)} = \sum_{h=1}^4 p_h^{(ij)}. \quad (5)$$

Поскольку данные по теплоемкости компонентов реакций (2), (3) отсутствуют, полученные термодинамические характеристики относятся к средней температуре измерений (T_{cp}). Искомыми параметрами были энтальпии и энтропии реакций. Уточняли также концентрацию иттрия в каждом опыте. Отклонения рассчитанных концентраций от экспериментальных не превышали неопределенность, связанную с точностью определения массы образца и объема манометра.

Для расчета термодинамических параметров и исходных концентраций применяли нелинейный метод наименьших квадратов с использованием функции Ψ [12], которую применяли при обработке экспериментальных данных по насыщенному пару, но $p_p^{(ij)}$ в данном случае рассчитывали не только с помощью изотерм реакций, но и с применением закона Дальтона. Полученные результаты обработки (5 опытов, 114 точек) представлены в табл. 2.

Отклонения экспериментальных давлений от рассчитанных по принятой модели (рис. 4) не превышают предельных ошибок измерений и носят случайный характер, что свидетельствует об отсутствии серьезных систематических ошибок в экспериментах.

В качестве примера (рис. 5) представлены величины измеренного общего давления и рассчитанных парциальных давлений компонентов реакций (2), (3) в ненасыщенном паре (оп. № 7). С учетом результатов исследования ненасыщенного пара сделан вывод, что газовая фаза над жидким $Y(\text{thd})_3$ состоит из димера $Y_2(\text{thd})_6$. Что касается конденсированной фазы, то твердый $Y(\text{thd})_3$, по данным рентгенофазового анализа, соответствует орторомбической фазе мономолекулярного

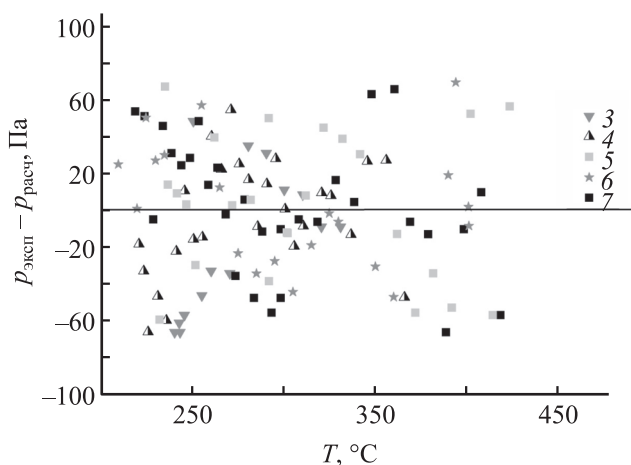


Рис. 4. Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по принятой модели диссоциации газовой фазы $Y(\text{thd})_3$.

$Y(\text{thd})_3$ [14]. Состав жидкой фазы ранее не изучался, но из наших данных по насыщенному пару следует, что жидкость представляет собой либо димер, либо мономер, но не их смесь, поскольку изученное равновесие моновариантно. Теплота плавления $Y(\text{thd})_3$, измеренная нами методом ДСК [9], имеет достаточно большую величину (42.4 ± 0.5 кДж/моль) по сравнению с ближайшим аналогом $Sc(\text{thd})_3$ (21.6 ± 1.3 кДж/моль), которая получена методом ДСК [15]. В ненасыщенном паре исключается димеризация $Sc(\text{thd})_3$.

Таким образом, методом статической тензиометрии с мембранным нуль-манометром изучен насыщенный и ненасыщенный пар $Y(\text{thd})_3$. Из данных по насыщенному пару уточнены термодинамические параметры испарения $Y(\text{thd})_3$, получены константы диссоциации газовой фазы $Y(\text{thd})_3$, а также энтальпии и энтропии этих процессов. Над жидким соединением насыщенный пар $Y(\text{thd})_3$ состоит из молекул димера $Y_2(\text{thd})_6$. Полученную информацию рекомендуется использовать для эффективной организации осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы при получении покрытий из иттрия.

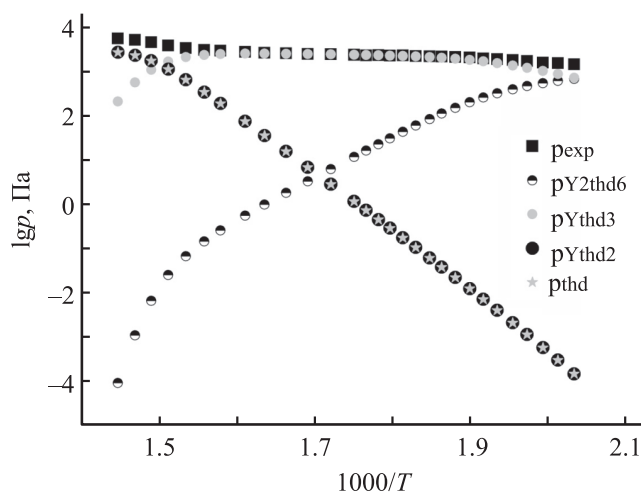


Рис. 5. Величины измеренного общего давления и рассчитанных парциальных давлений участников реакций (1) и (2) в ненасыщенном паре (оп. № 7) в координатах $\lg p - 1000/T$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация исследуемых образцов $Y(\text{thd})_3$ подробно описаны ранее [9]. Синтезированный образец $Y(\text{thd})_3$, представляющий собой белый порошок, идентифицирован методами элементного и рентгенофазового анализов. По результатам анализов, получен однофазный образец $Y(\text{thd})_3$ с суммарным количеством примесей менее 0.1 масс. %.

Для измерения давления насыщенного и ненасыщенного пара $Y(\text{thd})_3$ использовали статический метод с мембранным нуль-манометром системы Новикова–Суворова [16]. Основные характеристики установки [17, 18]: предельная ошибка измерения давлений с учетом ошибки компенсации, ошибки измерения катетометром и неточностей, связанных с необратимым температурным дрейфом нулевого положения, не превышала 70 Па. Величина предельной ошибки измерения температуры, оцененная из калибровок термпары Pt–PtRh по реперным веществам (In, Pb, Cd), не превышала 0.3°C. Точность термостатирования – $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Объем мембранного нуль-манометра, определяемый как разность между массой манометра, запол-

ненного водой, и пустого, измеряли с точностью 0.05 см^3 . Точность определения массы образца – 0.0001 г .

Методика заполнения мембранных нуль-манометров, предусматривающая предварительный прогрев последних в вакууме (1.3 Па) при 373 К в течение 0.5 ч , позволила избавиться от балластного давления, вызываемого остатками влаги и воздуха, адсорбированными на стенках рабочей камеры.

Измерения проводили как при нагревании манометра, так и при охлаждении. Совпадение измеренных давлений на прямом и обратном ходе – критерий того, что эти давления относятся к равновесной системе. Время, требуемое для установления равновесия, – около 30 мин . Измерения в интервале $350\text{--}418^\circ\text{C}$, в котором происходит диссоциация мономера $\text{Y}(\text{thd})_3$, проводили только при нагревании манометра, дожидаясь постоянства давления и температуры во времени ($\sim 1 \text{ ч}$), поскольку обратная реакция идет очень медленно.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зеленина Людмила Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5027-5278>.

Чусова Тамара Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5246-0138>.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (№ НИОКТР АААА-А17-117040610358-8).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность К.В. Жериковой (Институт неорганической химии СО РАН) за синтез образцов $\text{Y}(\text{thd})_3$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *MacManus-Driscoll J.L.* // Annu. Rev. Mater. Sci. 1998. Vol. 28. P. 421.
2. CRC Hand Book of Chemistry and Physics / Ed. D.R. Lide. Boca Raton: CRC Press, 2008–2009.
3. *Harris D.C.* // Infrared Phys. Technol. 1998. Vol. 39. N 4. P. 185.
4. *Swamy V., Dubrovinskaya N.A., Dubrovinsky L.S.* // J. Mater. Res. 1999. Vol. 14. N 2. P. 456.
5. *Igumenov, I.K., Aksenov, A.N.* // Therm. Eng. 2017. Vol. 64. P. 865. doi 10.1134/S0040601517120035
6. *Tu R., Goto T.* // Mater Trans. 2005. Vol. 46. P. 1318.
7. *Vargas Garcia J.R., Goto T.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. Vol. 4. P. 397. doi 10.1016/S1468-6996(03)00048-2
8. *Wahl G., Nemetz W., Giannozzi M., Rushworth S., Baxter D., Archer N., Cernuschi F., Boyle N.* // J. Eng. Gas Turb. Power. 2000. Vol. 123. P. 520.
9. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Zherikova K.V., Nazarova A.A., Igumenov I.K.* // J. Thermal Anal. Calorim. 2018. Vol. 133. P. 1157. doi 10.1007/s10973-018-7241-8
10. *Гуричев Г.В., Гуричева Н.И., Белова Н.В., Кауль А.Р., Кузьмина Н.П., Горбенко О.Ю.* // ЖНХ. 1993. Т. 38. № 2. С. 342.
11. *Belova N.V., Giricheva N.I., Girichev G.V., Shlykov S.A., Kharlanova E.V., Kuzmina N.P., Kaul A.R.* // J. Str. Chem. 1997. Vol. 38. N 3. P. 395.
12. *Титов В.А., Коковин Г.А.* // Математические методы в химической термодинамике. Новосибирск: Наука. 1980. С. 98.
13. *Зельдович Я.Б.* // ЖФХ. 1938. Т. 11. № 5. С. 685.
14. *Громиллов С.А., Байдина И.А., Прохорова С.А., Стабников П.А.* // ЖСХ. 1995. Т. 36. № 3. С. 559.
15. *Zherikova K.V., Zelenina L.N., Chusova T.P., Gelfond N.V., Morozova N.B.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. Vol. 101. P. 162. doi 10.1016/j.jct.2016.05.020
16. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 46.
17. *Zelenina L.N., Titov V.A., Chusova T.P., Stenin Yu.G., Titov A.A.* // J. Chem. Thermodyn. 2003. Vo. 35. P. 1601. doi 10.1016/S0021-9614(03)00123-X
18. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G.* // J. Chem. Thermodyn. 2013. Vol. 57. P. 101. doi 10.1016/j.jct.2012.08.005

Tensimetric Study of Dissociation of Tris(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato)yttrium(III) in a Gas Phase

L. N. Zelenina* and T. P. Chusova

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090 Russia
e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Received June 9, 2021; revised July 2, 2021; accepted July 3, 2021

The saturated and unsaturated vapor pressure of tris(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato)yttrium(III), $Y(thd)_3$, was measured by the static method with a membrane zero manometer in a wide temperature range (179.5–418°C) and pressures (300–5220 Pa). The average molecular weight of the gas in the unsaturated vapor calculated from the data obtained unambiguously indicates that the gas phase above the liquid compound consists of $Y_2(thd)_6$ dimer molecules. From the temperature dependence of the molecular weight, it follows that in an unsaturated vapor, the dimer dissociates into the monomer $Y(thd)_3$, and at a higher temperature, the monomer dissociates to $Y(thd)_2$. The thermodynamic characteristics of dissociation were calculated and the thermodynamic parameters of the $Y(thd)_3$ evaporation were refined, which are in good agreement with the data of mass spectrometry and electron diffraction of the $Y(thd)_3$ vapor.

Keywords: static tensimetry, dissociation, thermodynamic characteristics