

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(I) КАК ОСНОВА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2021 г. К. В. Жерикова*, А. М. Макаренко, К. И. Караковская, Л. Н. Зеленина,
С. В. Сысоев, Е. С. Викулова, Н. Б. Морозова

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

Поступило в Редакцию 8 июня 2021 г.
После доработки 24 июня 2021 г.
Принято к печати 3 июля 2021 г.

Получены данные о давлении насыщенного пара и плавлении дикарбонил(гексафторацетилацетонато)-иридия $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$. Рассчитаны термодинамические характеристики его плавления и сублимации. Проведены единая обработка зависимостей p – T , отнесение параметров сублимации к стандартной температуре и термодинамическое моделирование состава конденсированных фаз в системе прекурсор–газ–реагент для трех соединений иридия(I): $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (acac – ацетилацетонат-ион, cod – циклоокта-1,5-диен). Результаты формируют основу для выбора прекурсора и определения оптимальных условий осаждения покрытий на основе иридия(I).

Ключевые слова: давление насыщенного пара, энтальпия/энтропия сублимации и плавления, комплексы иридия(I), β -дикетонат, CVD-диаграмма

DOI: 10.31857/S0044460X21100103

В медицинской сфере используются покрытия на основе иридия благодаря его высокой биосовместимости и коррозионной стойкости в биологических средах. Иридий и его оксид эффективны в качестве электрохимически активного контактного слоя в нейро- и кардиоэлектродах для стимуляции и диагностики [1–3], а также в качестве защитного слоя для материалов имплантатов [4]. Гетероструктуры на основе металлических иридиевых покрытий с микро- или нанообъектами из серебра обладают улучшенным антибактериальным действием по сравнению с монометаллическими серебряными аналогами [5].

Для получения покрытий на медицинских объектах сложной формы перспективно применение процессов химического осаждения из газовой

фазы (CVD) и атомно-слоевое осаждение [6–8]. Тенденция к использованию в медицине углеродных материалов и полимеров [9–11] требует решения новых задач, связанных с понижением температуры осаждения ($\leq 350^\circ\text{C}$) из газовой фазы, что обусловлено порогом термической стабильности новых материалов-носителей. Решение может быть достигнуто за счет подбора специального летучего прекурсора и/или использования дополнительной активации химического осаждения из газовой фазы. Соединения Ir(I) с карбонильными и β -дикетонатными лигандами $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{L})]$ весьма перспективны, поскольку разлагаются при низких температурах вне зависимости от используемого газа-реагента [6], а присутствие в составе лигандов CO позволяет рассчитывать на возможную фотостимуляцию деструкции комплекса [12].

Важную основу эффективности химического осаждения из газовой фазы составляют количественные данные о парообразовании (температурные зависимости давления насыщенных паров) и термическом поведении в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) используемого прекурсора. Совокупность этих данных определяет режим испарителя в реакторе химического осаждения из газовой фазы, позволяя прецизионно контролировать количество вещества, подаваемого в зону реакции при температуре парообразования. Дополнительный инструмент оптимизации условий осаждения – термодинамическое моделирование, которое позволяет определить равновесный состав конденсированных фаз и продуктов разложения прекурсора в зоне реакции при изменении условий осаждения (температура, общее давление, природа газа-реагента, стехиометрия реакционной газовой смеси) [13, 14]. При получении покрытий на основе иридия эта информация позволяет контролировать образование металлической и оксидной фазы. Величины давления насыщенных паров и термодинамические параметры сублимации имеются только для простейшего представителя карбонильных комплексов иридия(I) – ацетилацетонатного комплекса $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ [15, 16].

Нами исследован наиболее летучий комплекс иридия данного класса, включающий гексафторацетилацетонат-ион, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ (схема 1), и сопоставлены термодинамические параметры (плавление, сублимация) и результаты термодинамического моделирования осаждения этого соединения и его ближайших аналогов – $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (cod – циклоокта-1,5-диен), с целью выявления влияния анионного и нейтрального лигандов.

Соединение $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ получено по методике [15, 17] при взаимодействии комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ с монооксидом углерода в инертной

атмосфере. Этот способ наиболее удобен и прост для синтеза карбонильных комплексов иридия(I). Состав комплекса $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ подтвержден методами РСА, элементного анализа и ИК спектроскопии [17].

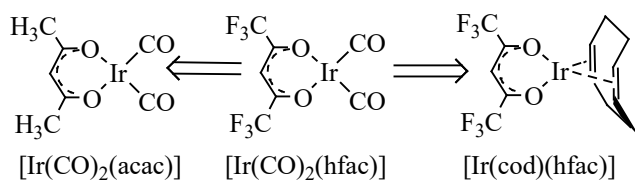
Фазовый переход твердое тело→жидкость. Термическое поведение комплекса $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ в конденсированной фазе исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследуемое соединение не претерпевает никаких фазовых переходов и не разлагается в условиях калориметрического эксперимента в диапазоне от комнатной до температуры плавления. Получены следующие значения температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) и термодинамических характеристик энтальпии ($\Delta_{\text{пл}}H^\circ$) и энтропии ($\Delta_{\text{пл}}S^\circ$) плавления с погрешностями для 95%-ного доверительного интервала: $T_{\text{пл}} 400.0 \pm 0.5$ К, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 22.2 \pm 0.3$ кДж/моль, $\Delta_{\text{пл}}S^\circ = 55.6 \pm 0.4$ Дж/(К·моль). Рассматривая влияние концевых заместителей в β -дикетонатном лиганде, следует отметить, что замена групп CF_3 на CH_3 приводит к уже наблюдавшемуся нами для серии β -дикетонатов иридия(I) с циклооктадиеном [18] увеличению температуры плавления $\{T_{\text{пл}} 418 \pm 1$ К, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ [15]}. Замена нейтрального карбонильного лиганда на циклооктадиен лишь незначительно понижает температуру плавления комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$: $T_{\text{пл}} 390.3 \pm 0.5$ К [18]. Такие легкоплавкие соединения, как $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$, безусловно, будут востребованы в химическом осаждении из газовой фазы. В этом случае молярные энтальпии и энтропии плавления в совокупности с соответствующими характеристиками сублимации могут быть полезны для оценки параметров испарения комплексов Ir(I).

Фазовый переход твердое тело→газ. Давления насыщенных паров $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ измеряли методом потока в диапазоне температур 323–368 К. Полученные экспериментальные данные (рис. 1) обрабатывали по уравнению (1) [19, 20].

$$R \ln(p/p_0) = a + b/T + \Delta_{\text{субл}} C_p^\circ \cdot \ln(T/T_0). \quad (1)$$

Здесь a и b – подгоночные параметры, $\Delta_{\text{субл}} C_p^\circ$ – разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и твердой фаз, T_0 – произвольно выбранная температура (298.15 К) p_0 1 Па.

Схема 1.



Из уравнения (1) стандартная молярная энтальпия ($\Delta_{\text{субл}}H_T^\circ$) и энтропия ($\Delta_{\text{субл}}S_T^\circ$) сублимации при температурах T могут быть получены по уравнениям (2), (3).

$$\Delta_{\text{субл}}H_T^\circ = -b + \Delta_{\text{субл}}C_p^\circ T, \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{субл}}S_T^\circ = \Delta_{\text{субл}}H_T^\circ/T + R \ln(p/10^5 p_0). \quad (3)$$

Уравнение (1) широко используется для аппроксимации давления насыщенных паров органических соединений [20–22]. Оно позволяет надежно экстраполировать давления насыщенных паров за пределы экспериментального диапазона температур, позволяя получить значения давления пара, а также термодинамические характеристики [по уравнениям (2) и (3)] практически при любой температуре. Эта возможность имеет практическую пользу, поскольку точная оценка давления паров металлосодержащего прекурсора при любой температуре расширяет рамки оптимизации химического осаждения из газовой фазы. Однако для β -дикетонатов металлов это уравнение кажется невыполнимым, поскольку доступные величины молярных изобарных твердофазных теплоемкостей $C_p^\circ(\text{тв})$ немногочисленны, а газовых – практически отсутствуют. В таком случае уравнение (1) превращается в классическое двухпараметрическое линейное уравнение Клаузиуса–Клапейрона, возможности экстраполяции которого, как известно, очень ограничены, что приводит к очевидной потере качества прогнозирования давления пара [23].

Тем не менее, все известные значения давления паров для металлосодержащих соединений с органическими лигандами аппроксимированы по уравнению Клаузиуса–Клапейрона, в котором коэффициенты a и b отвечают за энтропию и энтальпию парообразования соответственно и относятся к средней температуре экспериментального интервала. Именно эти данные обычно приводятся в оригинальной литературе и в основном используются при проведении химического осаждения из газовой фазы [23–25].

Чтобы решить проблемы, связанные с линейной обработкой данных, в серии недавних работ мы инициировали разработку нескольких методов

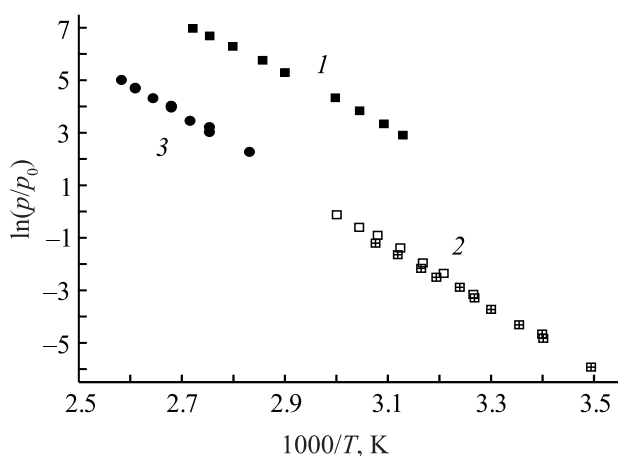


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенных паров $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ (1), $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ (2) [15, 16] и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (3) [18], p_0 1 Па.

оценки величин $\Delta_{\text{субл}}C_p^\circ$, успешно протестировав их на ферроцене [26], алкилферроценах [27] и на β -дикетонатах железа(III) [28] и иридия(I, III) [18]. Применение каждого из методов индивидуально и определяется только наличием имеющихся исходных данных. Один из методов подразумевает использование простой эмпирической корреляции (4) [29].

$$-\Delta_{\text{субл}}C_p^\circ = 0.75 + C_p^\circ(\text{тв}) \cdot 0.15. \quad (4)$$

Эта корреляция разработана для молекул, в которых металл отсутствует как структурная единица. Однако для ферроцена и его алкильных производных [26, 27], а также для β -дикетонатных комплексов иридия(I) [18] мы продемонстрировали с помощью надежных экспериментальных величин $C_p^\circ(\text{тв})$ и квантово-химических расчетов, что уравнение (4) справедливо и для соединений, включающих металл.

Для нахождения величины $C_p^\circ(\text{тв})$ $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ применяли предложенную в работах [26–28] и успешно протестированную на разнолигандных β -дикетонатных комплексах иридия(I) с циклооктадиеном [18] методику, которая основана на принципе групповой аддитивности [29, 30]. Она подразумевает использование соединений с надежными экспериментальными данными об их твердофазной теплоемкости в качестве базовых молекул, в которых замена концевых за-

Таблица 1. Температурные зависимости давления насыщенных паров (p , Па) над твердыми комплексами и стандартные энтальпии ($\Delta_{\text{субл}}H_{298.15}^{\circ}$) и энтропии ($\Delta_{\text{субл}}S_{298.15}^{\circ}$) сублимации при 298.15 К^a

Соединение	Метод ^б	ΔT , К	n^b	$\ln(p/p_0) = f(T)$ [уравнение (1)]	$\Delta_{\text{субл}}H_{298.15}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{субл}}S_{298.15}^{\circ}$, Дж/(К·моль)
[Ir(CO) ₂ (hfac)]	П	319–368	9	$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{333.3}{R} - \frac{97631.9}{RT} - \frac{43.2}{R} \ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$	84.7±1.5	194.3±3.2
[Ir(CO) ₂ (асас)] [15]	К	306–333	7	$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{318.1}{R} - \frac{104930.0}{RT} - \frac{34.1}{R} \ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$	94.8±3.3	188.3±6.5
[Ir(CO) ₂ (асас)] [16]	К	286–326	11	$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{312.4}{R} - \frac{103742.8}{RT} - \frac{34.1}{R} \ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$	93.6±2.0	182.6±3.8
[Ir(CO) ₂ (асас)] ^г				$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{313.8}{R} - \frac{104041.0}{RT} - \frac{34.1}{R} \ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$	93.9±1.7	184.1±3.3
[Ir(cod)(hfac)] [18]	П	353–387	12	$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{349.7}{R} - \frac{1113361.0}{RT} - \frac{58.4}{R} \ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$	96.0±2.6	196.0±5.0

^a При величинах энтальпий и энтропий сублимации приведены расширенные неопределенности ($k = 2$), рассчитанные согласно описанной методике [21, 22] и включающие неопределенности, связанные с условиями проведения эксперимента, обработки и с отнесением характеристик к эталонной температуре 298.15 К.

^б П – метод потока; К – эффузионный метод Кнудсена.

^в Количество экспериментальных точек.

^г Приведены средневзвешенные величины (в качестве весового фактора принята неопределенность, $k = 2$) энтальпий и энтропий сублимации, рассчитанные из данных двух источников [15, 16]. С использованием этих средневзвешенных величин сформировано соответствующее уравнение $\ln(p/p_0) = f(T)$. Эти величины и уравнение использованы для дальнейших расчетов.

местителей в β -дикетонатных лигандах с соответствующими значениями вкладов, скомпилированных для органических фрагментов [30], позволяет рассчитать $C_p^{\circ}(\text{тв})$ других родственных молекул.

Из-за полного отсутствия информации о твердофазной теплоемкости β -дикетонатов металлов с карбонилами мы были вынуждены применить более сложную методику. В качестве исходной молекулы был выбран комплекс [Ir(cod)(hfac)] с рассчитанной [18] величиной $C_p^{\circ}(\text{тв}, 298.15 \text{ К})$ 384.6 Дж/(К·моль). Из указанной величины вычитали вклад циклооктадиена (cod) 170.4 Дж/(К·моль) ($4[C_cH] + 4[C_cH_2]$), добавляли вклад двух карбонильных групп $[CO]_{\text{ketone}}$ 34.5 Дж/(К·моль) [30]. В результате для [Ir(CO)₂(hfac)] получена величина $C_p^{\circ}(\text{тв})$. Ошибка такой оценки твердофазной теплоемкости комплексов не превышает 32 Дж/(К·моль). Рас-

считанную по уравнению (4) величину $\Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ} = 43.2$ Дж/(К·моль) использовали для обработки тензиметрических данных и расчета энтальпии и энтропии сублимации при 298.15 К (табл. 1).

С целью исследования влияния замены остатков лигандов на летучесть нами были привлечены опубликованные ранее величины давления насыщенных паров [Ir(CO)₂(асас)] [15, 16] и [Ir(cod)(hfac)] [18]. Для единообразной обработки данных по уравнению (1) использовали величины $\Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ} = -34.1$ ([Ir(CO)₂(асас)]) и -58.4 ([Ir(cod)(hfac)] [18]) Дж/(К·моль), рассчитанные по уравнению (4). Твердофазная теплоемкость [Ir(CO)₂(асас)] вычислена по описанной выше схеме с использованием [Ir(cod)(асас)] { $C_p^{\circ}(\text{тв}, 298.15 \text{ К})$ 323.6 Дж/(К·моль) [18]} в качестве базовой молекулы и составила 222.2 Дж/(К·моль).

Представленные в табл. 1 термодинамические характеристики сублимации отнесены к эталон-

ной температуре 298.15 К. Однако, применяя подходящие уравнения, всегда можно рассчитать $\Delta_{\text{субл}}H_T^\circ$ и $\Delta_{\text{субл}}S_T^\circ$, так же как и давление насыщенных паров прекурсора, при любой температуре T ниже точки плавления, обеспечив, тем самым, корректное сравнение термических свойств соединений, исследованных в разных условиях (см. рис. 1), и, наоборот, температуру, соответствующую определенному значению давления пара, что часто необходимо при проведении экспериментов по химическому осаждению из газовой фазы. Рассматриваемые нами соединения образуют следующий ряд летучести при 298.15 К (p): $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ (0.0146 Па) < $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (0.0254 Па) << $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ (2.01 Па). Величины давления пара (в скобках) рассчитывали по соответствующим уравнениям из табл. 1. В этом ряду комплекс $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ отличается очень высокая летучесть: замена двух групп CF_3 на CH_3 ($\text{hfac} \rightarrow \text{асас}$) сопровождается снижением давления паров комплексов на ~ 2.1 порядка, а при замене карбонильных групп на циклический диен ($2\text{CO} \rightarrow \text{cod}$) при сохранении гексафторацетилацетонатного лиганда – на ~ 1.9 порядка.

Термодинамическое моделирование фазового состава. В качестве газа-реагента для получения иридиевых покрытий в химических газофазных процессах преимущественно используют водород или кислород [6–8]. Восстановительная атмосфера применяется для осаждения металлического иридия, причем необходимо строго подбирать условия во избежание включения примесей углерода, образующегося при неполном выгорании лигандного окружения металла в прекурсор [31]. В окислительной атмосфере в зависимости от условий осаждения возможно формирование как оксида иридия, так и металлических покрытий [6–8]. В последнем случае подбор параметров химического осаждения из газовой фазы осложняется необходимостью выполнения следующих требований: температура, давление и количество кислорода должны обеспечивать отжиг углеродных примесей и при этом не приводить к образованию примеси оксидной фазы [31]. Как правило, условия получения заданных покрытий определяют в результате многочисленных экспериментов и исследований [31–33]. Термодинамическое моде-

лирование позволяет существенно сократить эту работу, предоставляя общие сведения о влиянии параметров процесса (температура, общее давление, природа газа-реагента, его концентрация и т. д.) на состав конденсированных фаз. Дополнительное преимущество использования расчетов – возможность определения области образования смешанных покрытий $\text{Ir}-\text{IrO}_2$, которые за счет синергизма могут проявлять улучшенный функциональный отклик [34].

Термодинамическое моделирование равновесного фазового состава выполнено для всех рассматриваемых прекурсоров – $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ – с целью создания основы для оптимизации экспериментальных условий осаждения иридиевых покрытий в зависимости от природы прекурсора. Расчеты проведены для кислорода и водорода в качестве газов-реагентов. Общее давление задавали в диапазоне 133–13330 Па, типичном для реакторов низкого давления, используемых в химических газофазных процессах. Температуру реактора (T) и мольное (n) отношение газа-реагента к прекурсор ($\text{Ir}_{\text{прекурсор}}$) варьировали в широком диапазоне. Типичные расчетные CVD-диаграммы, представляющие собой зависимости температур равновесных межфазных границ от мольного соотношения вводимых реагентов, представлены на рис. 2 и 3.

Профили фазовых кривых для трех соединений имеют сходство. Различия между использованием кислорода и водорода в качестве газового реагента заключаются в отсутствии формирования оксидной фазы и в возможности образования металлического иридия без примеси углерода в области существенно более низких температур, но при гораздо большем расходе газа и в весьма узком температурном интервале при использовании восстановительной среды. Эти тенденции согласуются с экспериментальными результатами по осаждению покрытий на основе наиболее изученного β -дикетонатного прекурсора иридия $[\text{Ir}(\text{асас})_3]$ [31].

В присутствии водорода происходит образование фазы иридия в основной области исследованного диапазона с появлением графита при повышении температуры и понижении концентрации газа-реагента. Температурные границы фаз Ir и $\text{Ir} + \text{C}$ опускаются и смещаются в сторону увеличе-

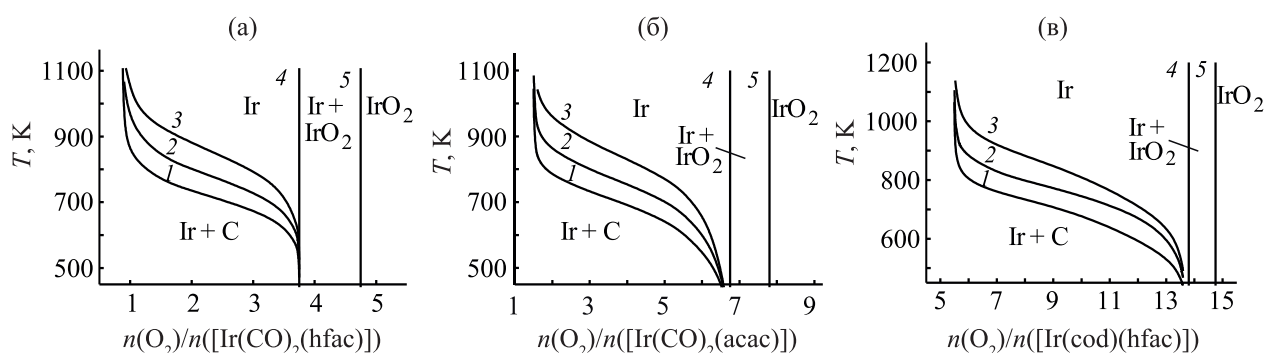


Рис. 2. Равновесные CVD-диаграммы систем $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})] + \text{O}_2$ (а), $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})] + \text{O}_2$ (б), $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})] + \text{O}_2$ (в), показывающие температуры фазовых границ Ir + C/Ir при общем давлении 133 (1), 1333 (2), 13330 Па (3) в зависимости от стехиометрии исходной газовой смеси. Температура фазовых границ Ir/Ir + IrO₂ (4) и Ir + IrO₂/IrO₂ (5) от давления не зависит.

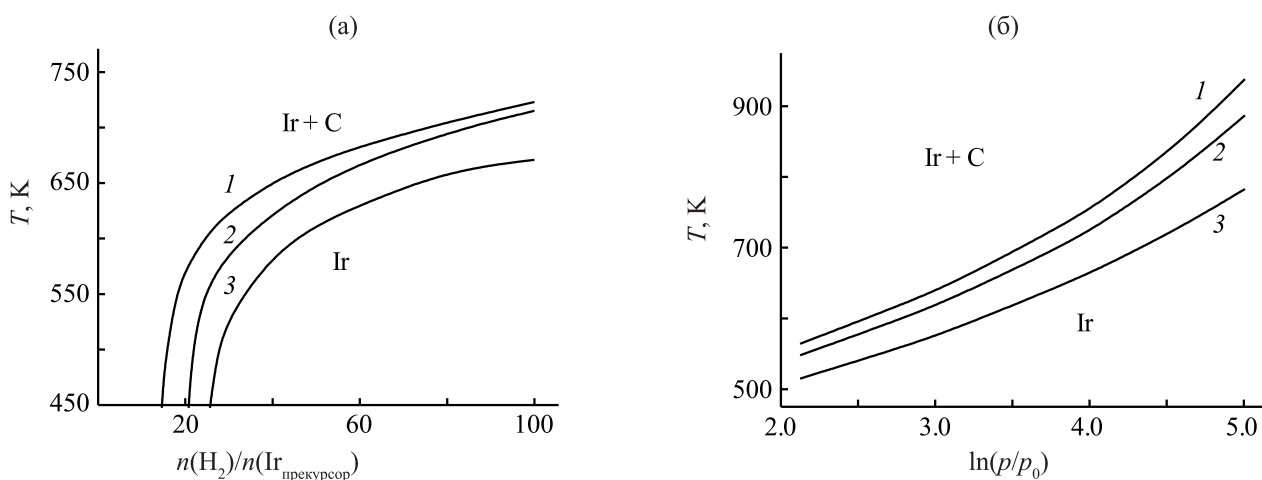


Рис. 3. Равновесные CVD-диаграммы систем $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})] + \text{H}_2$ (1), $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})] + \text{H}_2$ (2), $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})] + \text{H}_2$ (3), показывающие температуры фазовых границ Ir/Ir + C в зависимости от стехиометрии исходной газовой смеси при общем давлении 1333 Па (а) и в зависимости от общего давления (p_0 1 Па) при соотношении $n(\text{H}_2)/n(\text{Ir}_{\text{прекурсор}}) = 40$ (б).

ния относительного количества газа-реагента при введении в комплекс фтора (hfac) и лиганда с большим количеством углерода (cod), уменьшая область существования фазы чистого иридия в ряду $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})] - [\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})] - [\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (рис. 3а). Для получения более чистых иридиевых покрытий в условиях газовой фазы осаждения из $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ необходимо подавать большее количество водорода в реактор и поддерживать невысокую температуру. Кроме температуры необходимо контролировать общее давление, поскольку с его уменьшением происходит понижение температуры образования графита (рис. 3б).

Использование кислорода инвертирует температурные области существования Ir и Ir + C, и

образование чистой фазы иридия становится возможным только при повышении температуры. Температурные границы фаз Ir + C и Ir опускаются с увеличением относительного количества газа-реагента и при снижении общего давления в реакторе. Для карбонильных соединений при удваивании количества кислорода и при изменении давления с 13330 до 133 Па границы образования металлической фазы смещаются в низкотемпературную область примерно на 200 и 100 К соответственно (рис. 2а, б). Однако область существования фаз Ir + C и Ir на парофазных диаграммах систем с участием кислорода весьма ограничена, поскольку при дальнейшем увеличении количества газа-реагента начинается образование оксидной фазы иридия с

Таблица 2. Давление насыщенных паров $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$, измеренное методом потока

T , К ^а	p_a , Па ^б	m_i , мг ^в	$v^\circ(\text{Ar})$, дм ³ /ч ^г	$V(\text{Ar})$, дм ³ ^д	p_i , Па
344.8	100791	13.65	1.020	0.37	199.1
350.1	100791	15.49	1.026	0.27	317.2
357.3	100791	25.55	1.019	0.25	542.8
333.6	99725	11.06	1.376	0.80	76.21
323.4	99725	10.16	1.376	2.06	28.20
328.4	99992	16.57	1.086	2.00	46.43
319.6	99992	11.50	1.484	3.71	18.32
367.5	99725	14.80	1.483	0.07	1073
363.1	100525	12.68	1.024	0.09	801.4

^а Температура насыщения.^б Атмосферное давление.^в Масса перенесенного вещества, сконденсировавшегося при комнатной температуре 297.2 К.^г Скорость потока газа-носителя.^д Объем газа, прошедшего в течение опыта при комнатной температуре при атмосферном давлении.

формированием двух последовательных областей Ir + IrO₂ и IrO₂ (рис. 2). Температуры фазовых границ Ir и Ir + IrO₂ (4), Ir + IrO₂ и IrO₂ (5) не зависят от давления и определяются только соотношением кислорода к прекурсор, которое определяется природой прекурсора: образование оксидной фазы начинается при соотношениях 3.75 $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$, 7.75 $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ и 13.75 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$. Таким образом, для получения покрытий металлического иридия в окислительной атмосфере рационально использовать циклооктадиеновый прекурсор, для оксидных покрытий – карбонильные прекурсоры. Введение фтора в состав прекурсора уменьшает область образования металлической фазы.

Полученные данные о термодинамических свойствах комплексов иридия(I) расширяют возможности химического осаждения из газовой фазы, в том числе, полезны для разработки новых низкотемпературных процессов нанесения покрытий на основе Ir и IrO₂ на медицинские материалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен в Химическом исследовательском центре коллективного пользования Сибирского отделения РАН по методике [35]. Погрешности определения элементов не превышали 0.5 мас%. ИК спектры регистрировали на спектрометре Scimitar FTS 2000 (4000–400 см⁻¹, таблетки с KBr), положение полос поглощения совпадает с литературными данными [17].

Дикарбонил(гексафторацетилацетонато)-иридий(I) $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ синтезирован в инертной атмосфере в аппаратуре Шленка путем пропускания тока монооксида углерода через циклооктадиенильный комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$, растворенный в гексане [15, 17]. Перед использованием соединение очищали сублимацией при пониженном давлении (p 7 Па, T 353 К). Выход 75%. Найдено, %: С 18.7; Н 0.5; F 25.3. C₇H₁F₆IrO₄. Вычислено, %: С 18.5; Н 0.2; F 25.0.

Для определения фазовых переходов в конденсированной фазе использовали ДСК. Образцы $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ исследовали на сканирующем калориметре DSC 111 Setaram в вакуумированных стеклянных ампулах. Массу образцов варьировали от 0.0115 до 0.0132 г, скорость нагрева – 1 град/мин. За температуру фазового перехода принимали начало соответствующего пика ДСК. Величины энтальпии рассчитывали с использованием калибровочного пика по току (закон Джоуля–Ленца). Ошибка в измерениях тепловых эффектов и температуры с учетом калибровочных экспериментов с бензойной кислотой (т. пл. 394.95 К) и индием (т. пл. 429.76 К) составила менее 1.0% и 0.5°. Для исследуемого комплекса проведено 3 эксперимента.

Для измерения давления насыщенных паров над твердым $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$ использовали метод потока. ~0.3 г комплекса, перемешанного со стеклянными шариками диаметром 1 мм, помещали в

источник (стеклянная трубка диаметром 1.2 см). В качестве газа-носителя использовали аргон особой чистоты, скорость потока аргона варьировали от 1.0 до 1.5 л/ч, погрешность не превышала 2%. Аргон пропускали через источник с веществом при постоянной температуре (с точностью $\pm 0.5^\circ$), при этом происходил перенос образца в приемник и его конденсация при комнатной температуре. Массу навески определяли взвешиванием с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г.

Давление насыщенного пара p_i при температуре T_i рассчитывали по уравнению (5).

$$p_i = m_i \cdot R \cdot T_k / V \cdot M_i; V = (n_{Ar} + n_i) \cdot R \cdot T_a / P_a. \quad (5)$$

Здесь m_i – масса навески в приемнике, M_i – молярная масса вещества, V – объем газа при комнатной температуре T_k и атмосферном давлении p_a ; n_{Ar} и n_i – количество молей аргона и вещества в газовой фазе соответственно. Погрешность не более $\pm 5\%$. Первичные данные представлены в табл. 2.

Термодинамические расчеты равновесных CVD-диаграмм выполнены с использованием методики, базы данных и прикладной программы расчета равновесий Банка данных по свойствам материалов электронной техники (Институт неорганической химии СО РАН) [13, 36]. Расчет равновесного состава основан на принципе минимизации функции свободной энергии Гиббса G в условиях сохранения материального баланса системы. В качестве исходной информации использовали стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_f H_{298}^\circ$, S_{298}° , $C_p^\circ = f(T)$) конденсированных и газообразных индивидуальных веществ, включенные в расчет. Моделирование проводили для комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ в предположении полного превращения прекурсора, а также идеального поведения газовых веществ; температуру (T) варьировали в интервале 450–1100 К, общее давление – $p_{\text{общ}} = 1 - 13330$ Па, исходные мольные соотношения газа-реагента (H_2 или O_2) и комплекса – $n(\text{H}_2$ или $\text{O}_2)/n(\text{Ir}_{\text{прекурсор}}) = 0 - 100$. Таким образом, была смоделирована система Ir–C–O–(F)–H с учетом возможности образования четырех конденсированных фаз: Ir, IrO_2 , C (графит), C (алмаз) – и до 96 молекулярных форм газовой фазы, находящихся с ними в термодинамическом равновесии.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жерикова Ксения Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7938-1456>

Макаренко Александр Михайлович, <https://orcid.org/0000-0001-8714-6595>

Караковская Ксения Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8431-7683>

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

Викулова Евгения Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8574-7522>

Морозова Наталья Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3739-4982>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа проведена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-15-00222).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cogan S.F. // *Ann. Rev. Biomed. Eng.* 2008. Vol. 10. P. 275. doi 10.1146/annurev.bioeng.10.061807.160518
2. Anter E., McElderry T.H., Contreras-Valdes F.M., Li J., Tung P., Leshem E., Josephson M.E. // *Heart Rhythm.* 2016. Vol. 13. N 10. P. 2048. doi 10.1016/j.hrthm.2016.05.029
3. Jang H., Lee J. // *J. Energ. Chem.* 2020. Vol. 46. P. 152. doi 10.1016/j.jechem.2019.10.026
4. Li M., Wang Y.B., Zhang X., Li Q.H., Liu Q., Cheng Y., Wei S.C. // *Mater. Sci. Eng. (C).* 2013. Vol. 33. N 1. P. 15. doi 10.1016/j.msec.2012.07.026
5. Abuayyash A., Ziegler N., Gessmann J., Sengstock C., Schildhauer T.A., Ludwig A., Köller M. // *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. N 2. P. 1700493. doi 10.1002/adem.201700493
6. Karakovskaya K.I., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Zherikova K.V., Basova T.V., Morozova N.B. // *Coatings.* 2021. Vol. 11. N 1. P. 78. doi 10.3390/coatings11010078
7. Hämäläinen J., Ritala M., Leskelä M. // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. N 1. P. 786. doi 10.1021/cm402221y
8. Emslie D.J., Chadha P., Price J.S. // *Coord. Chem. Rev.* 2013. Vol. 257. N 23–24. P. 3282. doi 10.1016/j.ccr.2013.07.010

9. Jagur-Grodzinski J. // Polym. Adv. Technol. 2006. Vol. 17. N 6. P. 395. doi 10.1002/pat.729
10. Teo A.J., Mishra A., Park I., Kim Y.J., Park W.T., Yoon Y.J. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2016. Vol. 2. N 4. P. 454. doi 10.1021/acsbomaterials.5b00429
11. Bhong S.Y., More N., Choppadandi M., Kapusetti G. // SN Appl. Sci. 2019. Vol. 1. N 1. P. 1. doi 10.1007/s42452-018-0082-z
12. Sidorenko G.V. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. N 6. P. 638. doi 10.1134/S1066362210060159
13. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники / Под ред. Т.П. Смирновой. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2013. 176 с.
14. Lozanov V.V., Baklanova N.I., Shayapov V.R., Berezin A.S. // Cryst. Growth Des. 2016. Vol. 16. N 9. P. 5283. doi 10.1021/acs.cgd.6b00824
15. Morozova N.B., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Stabnikov P.P., Bessonov A.A., Zherikova K.V., Igumenov I.K. // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. Vol. 96. N 1. P. 261. doi 10.1007/s10973-008-9551-8
16. Jesse A.C., Ernsting J.M., Stufkens D.J., Vrieze K. // Thermochim. Acta. 1978. Vol. 25. N 1. P. 69. doi 10.1016/0040-6031(78)80041-0
17. Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Караковская К.И., Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. // ЖСХ. 2015. Т. 56. Вып. 6. С. 1267; Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Karakovskaya K.I., Piryazev D.A., Morozova N.B. // J. Struct. Chem. 2015. Vol. 56. N 6. P. 1267. doi 10.1134/S0022476615060335
18. Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y., Kovaleva E.A., Piryazev D.A., Zelenina L.N., Zherikova K.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. Vol. 23. N 16. P. 9889 doi 10.1039/D1CP00464F
19. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Chem. Eng. Data. 2001. Vol. 46. P. 1593. doi 10.1021/je010187p
20. Kulikov D.V., Verevkin S.P., Heintz A. // Fluid Phase Equilib. 2001. Vol. 192. P. 187. doi 10.1016/S0378-3812(01)00633-1
21. Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P. // J. Chem. Thermodyn. 2015. Vol. 85. P. 111. doi 10.1016/j.jct.2015.01.014
22. Verevkin S.P., Sazonova A.Y., Emel'yanenko V.N., Zaitsau D.H., Varfolomeev M.A., Solomonov B.N., Zherikova K.V. // J. Chem. Eng. Data. 2015. Vol. 60. P. 89. doi 10.1021/je500784s
23. Carraro G., Maccato C., Gasparotto A., Barreca D., Walter M., Mayrhofer L., Moseler M., Venzo A., Seraglia R., Marega C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 11174 doi 10.1039/C5CP00435G
24. Igumenov I.K., Basova T.V., Belosludov V.R. Volatile precursors for films deposition: vapor pressure, structure and thermodynamics. Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science. Rijeka: InTech, 2011. P. 521. doi 10.5772/13356
25. Johnson M.G., Raj Bharath S., Arockiasamy S., Maiyalagan T., Selvakumar J., Nagaraja K.S. // Inorg. Nano-Metal Chem. 2017. Vol. 47. N 12. P. 1635. doi 10.1080/24701556.2017.1357591
26. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // Fluid Phase Equilib. 2018. Vol. 472. P. 196. doi 10.1016/j.fluid.2018.05.004
27. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Zherikova K.V., Zelenina L.N., Zaitsau D.H., Pimerzin A.A. // Chem. Phys. Lett. 2020. Vol. 739. P. 136911. doi 10.1016/j.cplett.2019.136911
28. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 38158. doi 10.1039/D0RA06880B
29. Chickos J.S., Hosseini S., Hesse D.G., Liebman J.F. // Struct. Chem. 1993. Vol. 4. P. 271. doi 10.1007/BF00673701
30. Acree W., Chickos J.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2016. Vol. 45. P. 033101. doi 10.1063/1.4948363
31. Yang S., Yu X., Tan C., Wang Y., Ma H., Liu K., Cai, H. // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 329. P. 248. doi 10.1016/j.apsusc.2014.12.146
32. Kawano K., Furukawa T., Takamori M., Tada K.I., Yamakawa T., Oshima N., Shimizu M. // ECS Trans. 2006. Vol. 1. N 5. P. 133.
33. Kim S.W., Kwon S.H., Kwak D.K., Kang S.W. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. N 2. P. 023517. doi 10.1063/1.2836965
34. Zhou Z.H., Sun W., Zaman W.Q., Cao L.M., Yang J. // Chem. Eng. Commun. 2018. Vol. 205. N 7. P. 966. doi 10.1080/00986445.2018.1423970
35. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N., Oleynik I.I., Oleynik I.V. // J. Struct. Chem. 2010. Vol. 51. P. 186. doi 10.1007/s10947-010-0211-z
36. Kuznetsov F.A., Titov V.A., Borisov S.V., Vertoprakhov V.N. // CODATA Bull. Abstr. 11th Int. CODATA Conf. 1988. N 68. P. 9.

Thermodynamic Study of Iridium(I) Complexes as a Base of Chemical Gas-Phase Deposition Technology

K. V. Zherikova*, A. M. Makarenko, K. I. Karakovskaya, L. N. Zelenina, S. V. Sysoev,
E. S. Vikulova, and N. B. Morozova

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

Received June 8, 2021; revised June 24, 2021; accepted July 3, 2021

For the first time, data on the saturated vapor pressure and melting of dicarbonyl(hexafluoroacetylacetonato) iridium, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$, were obtained. The main thermodynamic characteristics of melting and sublimation of the compound were calculated. Uniform processing p - T dependences, assigning sublimation parameters to standard temperature, and condensed phase composition thermodynamic modeling of the precursor-reagent gas systems were carried out for three iridium(I) compounds: $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{hfac})]$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ and $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (acac^- = acetylacetonate ion, cod = cyclooctadiene-1,3). The results form the basis for choosing a precursor and determining the optimal deposition conditions for iridium-containing coatings.

Keywords: saturated vapor pressure, enthalpy/entropy of sublimation and melting, iridium(I) complexes, β -diketonate, CVD diagram