

УДК 546.561:544.31

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ТРИФТОРАЦЕТАТА СЕРЕБРА С МЕДЬЮ, ИНДИЕМ, ЦИНКОМ. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИФТОРАЦЕТАТА МЕДИ

© 2023 г. И. П. Малкерова¹, Д. Б. Каюмова¹, Е. В. Белова¹, М. А. Шмелев¹, А. А. Сидоров¹*, И. Л. Еременко¹, А. С. Алиханян¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: sidorov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 24.11.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Методами ТГ-, ДСК- и масс-спектрометрии исследованы твердофазные реакции взаимодействия трифторацетата серебра CF_3COOAg с медью, индием, цинком. Установлено, что в результате взаимодействия в интервале температур 358–428 К образуются трифторацетаты этих металлов без потери массы навесок. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать стандартную энтальпию образования трифторацетата меди $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CF}_3\text{COOCu}, \text{к}) = -1020.5 \pm 18.0$ кДж/моль.

Ключевые слова: ТГ, ДСК, масс-спектрометрия, трифторацетат серебра, стандартная энтальпия образования, парообразование

DOI: 10.31857/S0132344X22600515, **EDN:** NGONJB

Для получения металлических, оксидных, карбидных пленок, покрытий, нанокристаллического материала с интересными оптическими, электрическими, механическими свойствами широко применяют процессы, основанные на гетерофазных химических реакциях [1, 2]. Наиболее часто применяемый метод – это химическое осаждение из газовой фазы CVD (англ. Chemical vapor deposition). Практически всегда при использовании процесса CVD подложка помещается в реактор, куда подаются пары одного или нескольких веществ (прекурсоров), которые, вступают в реакцию и/или разлагаются на поверхности или вблизи поверхности нагретого объекта/подложки, при этом на поверхности объекта в виде тонкой пленки осаждается необходимое вещество. Все CVD-процессы различаются по способу проведения химических реакций, например, термический, лазерный, фото, микроволновый. Для всех этих процессов очень важен подходящий химический предшественник – прекурсор. Прекурсор может быть газообразным, жидким или твердым, он должен быть легколетучим, чтобы испаряться при относительно низкой температуре и, реагируя с подложкой, давать сплошную тонкую пленку. Подобными свойствами обладают многие металлоорганические или координационные соединения металлов с органическими лигандами. Основные требования, предъявляемые к идеальному прекур-

сору это летучесть; достаточная термическая стабильность в течение испарения; высокая чистота; высокая летучесть продуктов разложения, чтобы избежать загрязнения растущей пленки; стабильность при хранении в течение длительного периода.

Как видно из вышперечисленного, главное требование при выборе прекурсора – это знание основных его термодинамических характеристик (летучесть, стандартная энтальпия образования, диссоциации, энергия Гиббса). В качестве основных прекурсоров в методике Thermal CVD часто используются координационные соединения металлов с органическими лигандами [3–6], термодинамические характеристики которых, к сожалению, мало изучены. Главным образом это связано с экспериментальными проблемами, возникающими при исследовании этих веществ. Развитию методики определения значений стандартных энтальпий образования таких прекурсоров и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами была предложена методика определения основной энергетической характеристики вещества – стандартной энтальпии образования триметилацетатов (пивалатов) металлов, основанная на измерении методом дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК) энтальпии гетерофазной реакции металла с пивалатом серебра [4, 5],



которая характеризуется относительно малой энергией связи Ag–Piv [5, 6].

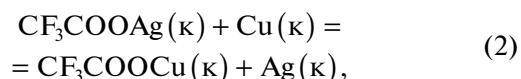
Вместо пивалатного комплекса в данной методике могут быть использованы и иные карбоновые соли серебра с термически устойчивым кислотным остатком и невысокой энергией связи металл–лиганд. Подобные соединения позволяют значительно расширить возможность применения этой методики. Анализ известных литературных данных по стандартным энтальпиям образования карбоновых, фторкарбоновых кислот [7], радикалов RCOO^\cdot , $\text{RF}_n\text{COO}^\cdot$, карбоксилатов металлов и энтальпий связи $\text{RCOO}-\text{H}$ [7–11] позволил на основе метода химического подобия [12] оценить достаточно надежно стандартную энтальпию образования кристаллического трифторацетата серебра $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -992.0 \pm 18.0 \text{ кДж/моль}$.

Для проверки и отработки методики с новым карбоксилирующим агентом было выполнено ДСК-исследование реакции меди с трифторацетатом серебра, аналогичное взаимодействию с пивалатом серебра в [4]. В настоящей работе использовали комплекс CF_3COOAg , синтезированный по методике [13, 14], и мелкодисперсную электролитическую медь чистотой 99.99%. Порошки реактивов аккуратно перетирала в тефлоновой ступке, периодически перемешивая шпателем в течение 5 ч. Для дальнейших исследований пробоподготовка проходила без прессования таблеток. Термическое поведение системы $[\text{CF}_3\text{COOAg}-\text{Cu}]$ было изучено методом ДСК на приборе 204 HP Phoenix производства фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 358–428 К при постоянной скорости нагрева (5 или 10 К/мин). Первоначально выбрали температурный интервал от комнатной температуры до температуры начала разложения CF_3COOAg [14], равной 473 К, однако в дальнейшем его скорректировали исходя из устойчивости продукта реакции трифторацетата серебра с медью. Измерения проводили в алюминиевых тиглях с проколотой крышкой при атмосферном давлении в динамической атмосфере азота (поток газа 40 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 70 мл/мин. Прибор был заранее откалиброван по температуре и чувствительности от 173 до 773 К по параметрам фазовых переходов высокочистых стандартов Hg, In, Sn, Zn, Bi, Pb, CsCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные исследования и масс-спектральный анализ продуктов реакции показали, что твердофазное взаимодействие меди с трифторацета-

том серебра в интервале температур 358–428 К протекает по реакции



т.е. ниже температуры начала разложения AgCF_3COO при скорости нагрева 5–10 К/мин [14]. Подобный ход эксперимента исключает побочный процесс разложения трифторацетата серебра без образования соли меди. Как показали экспериментальные данные, образец практически не терял массу при остановке нагрева до $T = 433 \text{ K}$.

Для оценки теплоты реакции (2) (рис. 1) использовали смеси с разным соотношением компонентов (Cu, AgCF_3COO), для каждой из которых проводили по 2–3 измерения, чтобы определить средний тепловой эффект (Q , Дж/г) реакции и стандартное отклонение этого значения ΔQ (табл. 1). Тепловой эффект реакции (2) (Q) пропорционален энтальпии реакции (при условии независимости этой величины от температуры) $\Delta_r H$ и количеству вещества (моль) AgCF_3COO ($m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}/M_{\text{AgCF}_3\text{COO}}$), приходящегося на 1 г смеси ($m_{\text{Cu}} + m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}$):

$$Q = \Delta_r H \frac{m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}} \cdot \frac{M_{\text{AgCF}_3\text{COO}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}}.$$

На рис. 2 представлено изменение Q , Дж/г смеси в зависимости от количества (моль) трифторацетата серебра на 1 г смеси (x):

$$x = \frac{m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}} \cdot \frac{M_{\text{AgCF}_3\text{COO}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}}.$$

Тангенс угла наклона прямой (полученный методом линейной регрессии с фиксированным пересечением с осью y в 0 при $x = 0$) численно равен значению теплоты реакции (2) $Q = 28450 \pm \pm 360 \text{ Дж/моль}$. Учитывая низкие температуры эксперимента, приняли, что энтальпия реакции (2), найденная в интервале температур 358–428 К, со-

ответствует температуре 298.15 К $\Delta_r H_{298}^\circ = -28.5 \pm \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$. По закону Гесса и известному (оцененному) значению энтальпии образования кристаллического трифторацетата серебра впервые дали оценку стандартной энтальпии образования кристаллического комплекса меди(I) $\Delta_r H_{298}^\circ(\kappa, \text{CuCF}_3\text{COO}) = -1020.5 \pm 18.0 \text{ кДж/моль}$.

Полученные результаты показывают, что используемая нами аппаратура и термодинамические характеристики карбоксилирующего агента (CF_3COOAg) соответствуют методическим требованиям, необходимым для определения и расчета

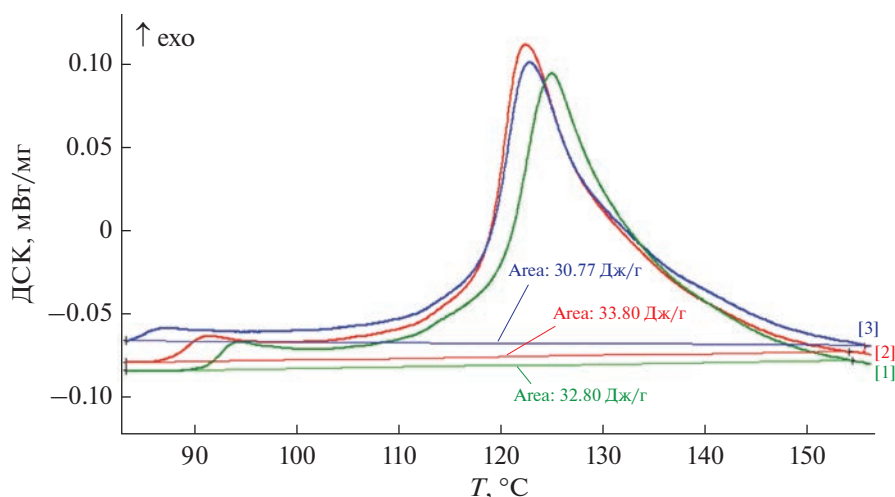


Рис. 1. Кривые ДСК, снятые для смеси с $R = 10.2$.

стандартных энтальпий образования координационных соединений металлов с трифторацетатными лигандами.

В связи с этим нами проведены предварительные исследования реакций взаимодействия CF_3COOAg с металлическими цинком и индием с целью получения их летучих координационных соединений, необходимых для синтеза тонких оксидных пленок индий–олово (ITO – indium tin oxide). Востребованные современной промышленностью тонкие оксидные пленки ITO имеют высокую стоимость, что побуждает искать более дешевые аналоги, в качестве которых среди прочих материалов были предложены оксид цинка [15–19] и допированный фтором оксид цинка FZO [20–25]. По сравнению с оксидом цинка FZO имеет ряд преимуществ: аномально большой линейный электрооптический эффект и более однородные катодолюминесцентные свойства, которые делают его еще более привлекательным для коммерческого использования. Для получения FZO зача-

стую применяют различные комбинации прекурсоров – источников ZnO и фторирующих агентов, например, диэтилцинк и гексафторпропен или ацетат цинка и фторид аммония. В работе [26] продемонстрирована возможность получения оксидных пленок с содержанием фтора около 1.2% из одного, а не двух прекурсоров – фторированных кетоиминатов цинка. Использование подобного рода прекурсоров дает ряд преимуществ: они летучи, не требуют присутствия кислорода в процессе осаждения, осаждаются при температуре прекурсора 523 К и подложки 673 К, имеют очень низкое загрязнение углеродом в объеме. Не исключено, что подобными свойствами могут характеризоваться прекурсоры координационных соединений цинка и индия на основе трифторуксусной кислоты. В связи с этим исключительно важны работы по определению стандартных энтальпий образования и термодинамики процессов парообразования трифторацетатов цинка и индия. Масс-спектральный анализ газовой фазы

Таблица 1. Условия измерений и суммарный тепловой эффект

m , мг		R^*	AgCF ₃ COO, моль/г смеси	Q , Дж/г	ΔQ , Дж/г
AgCF ₃ COO	Cu				
37.39	115.26	10.64	0.001108	32.5	1.5
22.75	114.30	17.33	0.000751	21.6	0.2
25.15	230.00	31.55	0.000446	13.0	0.8
20.60	135.90	22.76	0.000596	17.1	0.1
41.40	167.40	13.95	0.000897	27.2	0.7
44.37	42.13	3.28	0.002321	64.8	1.3

* Отношение количеств (в моль) Cu к AgCF₃COO.

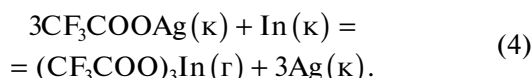
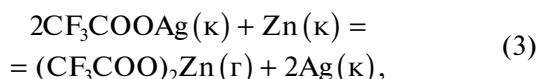
Таблица 2. Масс-спектр* газовой фазы [AgCF₃COO–In], T = 540 К (U_{иониз} = 60 эВ)

Ион	In ⁺	InL ₂ ⁺ **	InL ₃ ⁺	InFL ⁺	In ₂ L ₄ ⁺	In ₂ L ₅ ⁺
Относительная интенсивность, %	250	100	2.5	10	3	0.5

* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава.

** L = CF₃COO.

над системами Zn–AgCF₃COO, In–AgCF₃COO (табл. 2) показал, что в интервале температур 350–520 К протекают следующие гетерофазные реакции



Протекание этих реакций позволяет успешно использовать методику, рассматриваемую в работе, для определения значений стандартных энтальпий образования и диссоциаций трифторацетатов цинка, индия и термодинамического расчета условий получения тонких оксидных пленок на основе системы In–Zn–O, допированной фтором.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Термический анализ проведен с использованием оборудования МГУ им. М.В. Ломоносова в рамках тематики “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ I2103130039-1).

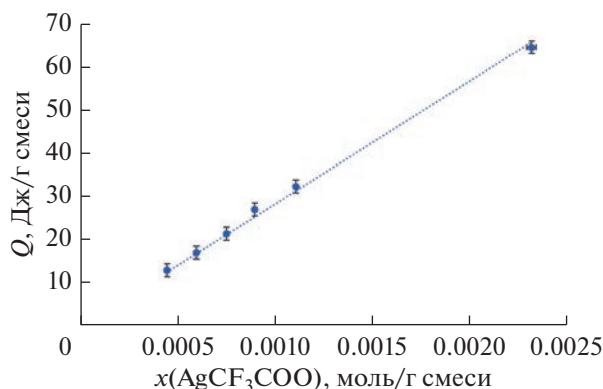


Рис. 2. Зависимость теплоты реакции на 1 г смеси от количества (моль) AgCF₃COO на 1 г смеси.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.
2. Fromm K.M., Gueneau E.D. // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 1479.
3. Paramonov S., Samoilenkov S., Papucha S. et al. // J. Phys. IV. 2001. V. 11. P. Pr3-645-52.
4. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 201. V. 130. № 3. P. 2211.
5. Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. P. 743.
6. Kamkin N.N., Kayumova D.B., Yaryshev N.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 1308.
7. Luo Y.-R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press LLC, 2003.
8. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ. Т. 4. Ч. 1.; Т. 6. Ч. 1. 1965–1981.
9. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
10. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Справочник. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 470 с.
11. NIST Chemistry WebBook / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. NIST Standard Reference Database Number 69. Gaithersburg (MD, USA): National Institute of Standards and Technology, 2023. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
12. Куреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
13. Christie K.O., Naumann D. // Spectrochim. Acta. A. 1973. V. 29. № 12. P. 2017. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(73\)80060-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(73)80060-1)
14. Szczesny R., Szlyk E. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 111. № 2. P. 1325.
15. Li H., Zhao B., Ding R. et al. // Crystal Growth Design. 2012. V. 12. № 8. P. 4170.
16. Chirakkara S., Nanda K.K., Krupanidhi S.B. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 3647.
17. Bernik S., Kosir M., Guilmeau E. // Zastita Materijala. 2016. V. 57. N. 2. P. 318.

18. *Gholami M., Khodadadi A.A., Anaraki Firooz A. et al.* // Sensors Actuators. B. 2015. V. 212. P. 395.
19. *Ahmad M., Zhao J., Iqbal J. et al.* // J. Phys. D. 2009. V. 42. P. 165406.
20. *Mishra S., Daniele S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8379.
21. *Hichou A.E., Bougrine A., Bubendorff J.L. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. № 6. P. 607.
22. *Gunasekaran E., Ezhilan M., Mani et al.* // Semicond. Sci. Technol. 2018. V. 33. № 9. Art. 095005.
23. *Antony A., Pramodini S., Kityk I.V. et al.* // Physica. E. 2017. V. 94. P. 190.
24. *Kadi M.W., McKinney D., Mohamed R.M. et al.* // Ceramics Intern. 2016. V. 42. № 4. P. 4672.
25. *Choi Y.-J., Park H.-H.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 1. P. 98.
26. *Cosham S.D., Kociok-Köhn G., Johnson A.L. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 26. P. 4362.