На правах рукописи

ФИЛАТОВ Егор Сергеевич

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ β-ДИКЕТОНАТОВ ЛИТИЯ

02.00.04 — физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск 2006

Работа выполнена в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Игуменов Игорь Константинович

Официальные оппоненты
доктор химических наук
Смирнова Тамара Павловна

доктор технических наук
Мухин Виктор Васильевич

Ведущая организация
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Защита состоится «20» сентября 2006 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «11» августа 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. β-Дикетонатные комплексы металлов остаются одним из наиболее изучаемых классов координационных соединений металлов с органическими лигандами. Они привлекают исследователей широким диапазоном изменения физико-химических свойств, которые зависят как от типа заместителя в лиганде, так и от природы центрального атома. Систематическое исследование физико-химических свойств, получение термодинамических величин способствует нахождению общих закономерностей изменения свойств данного класса соединений.

Благодаря совокупности таких практически важных свойств как летучесть (заметное давление пара при невысоких температурах), сравнительно высокая термическая стабильность в конденсированном и газообразном состояниях, устойчивость при обычных условиях, растворимость в органических растворителях β-дикетонаты металлов находят широкое применение в качестве исходных соединений в газофазных методах получения покрытий и пленок с различными свойствами (метод химического осаждения из газовой фазы – Chemical Vapor Deposition, CVD).

Для лития на фоне большого количества комплексов этого металла с органическими лигандами β-дикетонаты остаются малоизученными как в синтетическом плане, так и в плане исследования их физико-химических свойств. Данные о структуре этих комплексов весьма ограничены. Малоизвестны примеры использования летучих β-дикетонатов лития в процессах газофазного получения различных функциональных пленок. Анализ литературных данных показал, что систематического исследования β-дикетонатов лития не проводилось, изучение таких физико-химических свойств β-дикетонатов лития, как летучесть, термическая устойчивость в зависимости от различных факторов (природа лиганда, особенности кристаллической структуры) и получение термодинамических данных является актуальным.

Цель работы. Синтез и исследование термических свойств ряда β-дикетонатов лития в конденсированной и газовой фазах.

В работе решались следующие задачи:

– разработка методики синтеза β-дикетонатов лития с высоким выходом;

– изучение термической устойчивости β-дикетонатов лития в конденсированном состоянии в зависимости от типа заместителя в лиганде;

– изучение летучести β-дикетонатов лития и получение термодинамических параметров процессов парообразования;

– получение и охарактеризация тонких пленок литий-вольфрамовых бронз (Li_xWO_3) методом CVD.

Научная новизна. Разработана методика синтеза β-дикетонатов лития с выходом целевого продукта 70-80%. Впервые получены и охарактеризованы пять новых комплексов лития с фторированными β-дикетонами: Li(pta), Li(tfa), Li(vta), Li(btfa), Li(hfa). Определена кристаллическая структура Li(pta) (таблица 1).

Измерена температурная зависимость давления насыщенного пара ряда β-дикетонатов лития: Li(pta), Li(tfa), Li(hfa), Li(dpm), рассчитаны значения термодинамических параметров процессов сублимации и испарения.

Выявлено влияние условий процесса осаждения на фазовый состав, структуру, морфологию и микроструктуру получаемых пленок Li_xWO_3.

Практическая значимость. Выявленные закономерности термического поведения β-дикетонатов лития в зависимости от различных факторов (таких как природа лиганда, особенности кристаллической структуры) позволяют целенаправленно выбирать исходные соединения для получения покрытий, легированных атомами лития, методом химического осаждения из газовой фазы.

Полученные термодинамические данные необходимы для оптимизации процессов химического осаждения из газовой фазы пленок Li_xWO_3 посредством оценки концентрационных профилей в зонах испарения и конденсации.

Полученные термодинамические параметры ($T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{субл}$, $\Delta S_{пл}$, $\Delta S_{субл}$,) являются справочными данными и в совокупности с другими данными могут быть использованы для прогнозирования разнообразных свойств β-дикетонатов лития.

На защиту выносятся:

– методика синтеза и результаты идентификации ряда β-дикетонатов лития;

– результаты исследования термических свойств β-дикетонатов лития в конденсированном состоянии;

– данные по исследованию температурной зависимости давления насыщенного пара β-дикетонатов лития и термодинамические параметры процессов парообразования;

– результаты рентгеноструктурного анализа комплекса Li(pta);

– данные по использованию β-дикетонатов лития в процессе химического осаждения из газовой фазы пленок Li_xWO_3.

Личный вклад автора. Синтез исследованных соединений, тензиметрические эксперименты и обработка экспериментальных результатов (ИК, ЯМР, масс-спектрометрия, ТГ, ДТА, ДСК, РФА) были выполнены автором самостоятельно. Автором был разработан реактор для химического осаждения пленок из газовой фазы, получены литий-вольфрамовые пленки. Соискатель участвовал в разработке плана исследований, интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертации.

Апробация работы. Материалы работы были представлены на II Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии, и экология в третьем тысячелетии» (Томск, 2003); Пятом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2005); III Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в третьем тысячелетии» в рамках Российского Научного Форума с международным участием «Демидовские Чтения» (Томск, 2006);

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи, три публикации и одни тезисы в трудах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы (103 наименования) и приложения. Объем работы – 117 страниц, в том числе 11 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, проведен выбор объектов исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен анализ опубликованных к настоящему времени литературных данных, касающихся синтеза, поведения в растворах, термических свойств,

кристаллической структуры, тензиметрических исследований β-дикетонатов лития и их применения для получения пленок и покрытий Li_xWO_3 различными методами.

Во второй главе описаны методика синтеза, методы очистки, анализа и исследования физико-химических свойств β-дикетонатов лития, а так же представлены данные об использованных реактивах.

Приведено описание методик измерений температурных зависимостей давления насыщенного пара (метод потока и статический метод с мембранным нуль-манометром) β-дикетонатов лития и получения пленок Li_xWO_3 методом CVD, приведены принципиальные схемы установок. Описаны методы анализа полученных пленок Li_xWO_3.

β-Дикетонаты лития с лигандами Haa, Hdpm, Hhfa, Htfa, Hpta, Hvta, Hbtfa (табл.1) были получены кипячением раствора лиганда в ацетоне с избытком гидроксида лития в аппарате Сокслета. Отличительной особенностью разработанной методики было относительно небольшое время синтеза (около 2,5 часов) при значительном выходе целевого продукта (90%). Полученные комплексы были очищены сублимацией при пониженном давлении в градиентной печи.

β-Дикетонаты лития Таблица 1

$Li(R^1\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}R^2)$	Название	R^1	R^2
Liaa (Liacac)	Ацетилацетонат (2,4- пентандионат) лития	CH_3	CH_3
Li(dpm)	Дипивалоилметанат (2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) лития	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$
Li(hfa)	Гексафторацетилацетонат (1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионат) лития	CF_3	CF_3
Li(pta)	Пивалоилтрифторацетонат (1,1,1-трифтор-5,5.-диметил-2,4-гександионат) лития	$C(CH_3)_3$	CF_3
Li(tfa)	Трифторацетилацетонат (1,1,1,-трифтор-2,4-пентандионат) лития	CH_3	CF_3
Li(vta)	Валерилтрифторацетонат (1,1,1-трифтор-2,4-октандионат) лития	*n*- C_4H_9	CF_3
Li(btfa)	Бензоилтрифторацетонат (1,1,1-трифтор-4-фенил-2,4-бутандионат) лития	C_6H_5	CF_3

В третьей главе представлены основные результаты по синтезу, охарактеризации и исследованию полученных соединений лития.

Синтез и охарактеризация β-дикетонатов лития. Обсуждены особенности синтеза β-дикетонатов лития. Приведены данные элементного анализа, ИК-, ^{7}Li и ^{1}H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Данные химического анализа свидетельствуют о том, что выделенные комплексы отвечают составу LiL, где L= β-дикетонатный лиганд (табл. 1).

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование показало, что атом лития координирует молекулу лиганда через атом кислорода. Об этом свидетельствует наличие полос поглощения в области 400–700 см$^{-1}$, относящихся к сложным валентным колебаниям связи Li—O и деформационным колебаниям хелатного цикла.

Масс-спектрометрическое исследование показало наличие в спектрах пиков ионов $[Li_nL_n]^+$ и $[Li_nL_{n-1}]^+$, что свидетельствует о преобладании полимерных частиц в газовой фазе у исследованных соединений. Для всех фторсодержащих комплексов n=2, что указывает на наличие димеров. Для дипивалоилметанатного комплекса зарегистрированы пики, соответствующие тетрамеру $[Li(dpm)]_4$.

^{1}H и ^{7}Li ЯМР-спектроскопическое исследование комплексов лития показало, что все лиганды и атомы лития находятся в эквивалентных позициях, поэтому судить о степени олигомеризации исследованных соединений лития в дейтерированном ацетоне затруднительно.

Исследование кристаллической структуры. Проведено систематическое исследование кристаллической структуры полученных соединений. Получить монокристаллы удалось только методом сублимации в потоке гелия. Из них пригодные для рентгеноструктурного анализа – Li(dpm) и Li(pta), а кристаллы остальных соединений оказались сростками. Структура расшифрована только для Li(pta).

Li(pta) является координационным полимером $[Li(pta)]_\infty$ (рис.1). Координационное число лития равно 4. В структуре имеются два кристаллографически независимых атома лития. Атом Li(1) имеет искаженную плоско-квадратную координацию, образованную четырьмя атомами кислорода двух тетрадентатных мостиково-циклических pta лигандов. А Li(2) – тетраэдрическую, образованную связями с четырьмя атомами кислорода от четырех pta лигандов. С другой стороны, структуру данного соединения можно представить в виде полимера состава $\{Li[LiL_2]\}_\infty$, где LiL_2 – квадратный комплексный анион,

упакованный в цепочки таким образом, что между ними расположен катион Li^+ уже в тетраэдрическом окружении.

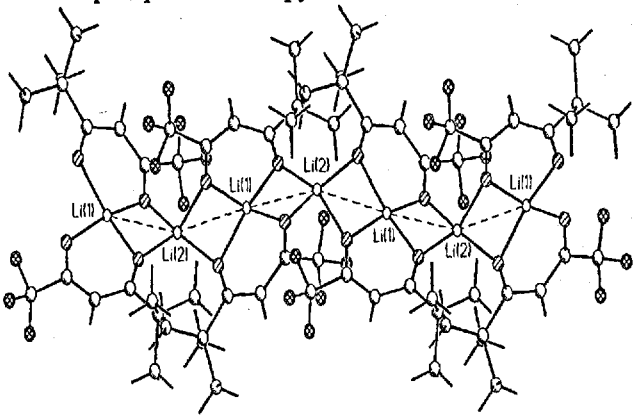


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры Li(pta)

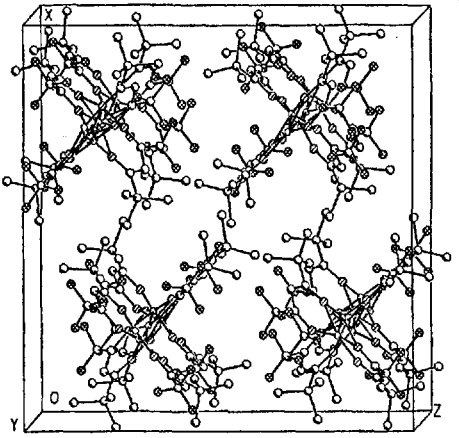


Рис. 2. Пространственная упаковка полимерных цепочек $[Li(pta)]_\infty$ вдоль оси Y

В структуре Li(pta) существуют контакты Li(1)...F двух типов с расстояниями 2.93 и 3.14 Å и контакты Li(2)...F с расстоянием 3.27 Å. Упаковка координационных полимеров в кристалле показана на рис. 2. В элементарной ячейке находятся четыре идентичные полимерные

цепочки с расстояниями между атомами лития соседних полимерных цепочек Li...Li более 9Å. В кристалле полимерные цепочки между собой связаны только слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

β-Дикетонатный лиганд участвует в хелатообразовании и в создании кислородных мостиков, объединяя два типа атомов лития, т.е. является в данной структуре тетрадентатным циклически-мостиковым лигандом.

Базируясь на полученных рентгеноструктурных данных для Li(pta) и данных, известных из литературы для Li(aa) и 4,4-дифтор-1-фенил-1,3-бутандионата лития, а также на результатах масс-спектрометрии можно утверждать, что все исследованные β-дикетонаты лития имеют полимерное строение.

Комплексный термический анализ β-дикетонатов лития. Кривые потери массы, полученные методом термогравиметрического анализа (ТГ) исследованных комплексов при нагревании в гелии представлены на рис. 3. Рассчитанные на их основе данные о количестве твердого остатка, образующегося при нагревании комплексов в условиях эксперимента, результаты рентгенофазового анализа твердых продуктов термолиза и температуры плавления, определенные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), приведены в табл. 2. По данным РФА основным твердым продуктом термолиза β-дикетонатов с алифатическими заместителями является Li_2O, а при термолизе фторсодержащих комплексов образуется LiF.

Кривые ТГ для исследованных β-дикетонатов соответствуют *параллельному протеканию процессов парообразования и разложения.* При этом, комплексы условно можно разделить на две группы: для Li(hfa), Li(tfa), Li(pta) и Li(dpm) вклад парообразования больше, чем для Li(aa), Li(vta) и Li(btfa), где преобладающими являются процессы разложения. Это подтверждается наличием значительного количества твердого остатка, превышающим расчетную величину для соответствующего продукта (Li_2O или LiF), что свидетельствует о том, что твердый остаток содержит углерод. Вышесказанное указывает на то, что термическая устойчивость Li(aa), Li(vta), Li(btfa) ниже, чем устойчивость Li(hfa), Li(tfa), Li(pta), Li(dpm). На основе анализа представленных данных можно говорить о соблюдении тенденции повышения термической устойчивости по мере увеличения в лиганде количества CF_3 групп и разветвленных алкильных заместителей, и понижении устойчивости при введении ароматического заместителя, что является характерным для β-дикетонатов других металлов.

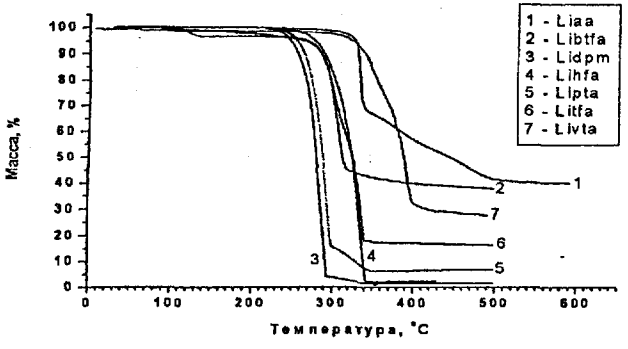


Рис. 3. Кривые ТГ β-дикетонатов лития в He: 1) Li(aa); 2) Li(btfa); 3) Li(dpm); 4) Li(hfa); 5) Li(pta); 6) Li(tfa); 7) Li(vta).

Таблица 2

Результаты комплексного термического анализа β-дикетонатов лития в гелии.

Соединение	$T_{пл}$, °С/ДСК	Кол-во тв. остатка, %	Кол-во тв. остатка (расчет)*, %	РФА продуктов термолиза
Li(aa), рис 3, кривая 1	300 (разл.)	48	14	Li_2O **
Li(btfa) кривая 2	307 (разл.)	45	12	LiF ***
Li(dpm) кривая 3	276	4	8	Li_2O **
Li(hfa) кривая 4	275 (разл.)	2	12	LiF ***
Li(pta) кривая 5	303 (разл.)	10	13	LiF ***
Li(tfa) кривая 6	256 (разл.)	18	16	LiF ***
Li(vta) кривая 7	235 (разл.)	31	13	LiF ***

* Расчет твердого остатка по следующим схемам разложения:

$2LiL \xrightarrow{t^\circ} Li_2O$ + газообразные продукты + C, где L – алифатический лиганд;
$LiL \xrightarrow{t^\circ}$ LiF + газообразные продукты + C, где L – фторсодержащий лиганд.
** – powder diffraction file PDF№12-254; *** - – powder diffraction file PDF№40857

Обращает на себя внимание близость кривых ТГ для следующих пар комплексов: Li(hfa) и Li(tfa), Li(dpm) и Li(pta). Причем для пары

Li(dpm)-Li(pta) 50%-ная потеря массы достигается при более низких температурах, чем для пары Li(hfa)-Li(tfa) (290 и 330°C соответственно).

Тензиметрические исследования β-дикетонатов лития. Для измерения давления насыщенного пара Li(pta), Li(tfa), Li(hfa) был использован метод потока (МП). Полученные экспериментальные результаты представлены в виде зависимости: lg(P(Torr))=A–B/T (рис. 4), где $B=\Delta H°_{Tср}/4.58$ и $A=\Delta S°_{Tср}/4.58+2.88$, $T_{ср}$ – значение температуры в середине измеренного температурного интервала: Li(tfa) (субл., МП): lg(P)=13.9–7620/T; Li(pta) (субл., МП): lg(P)=19.1–9526/T; Li(hfa) (субл., МП): lg(P)=18.5–9480/T. Определенные из этих данных термодинамические параметры приведены в табл. 3.

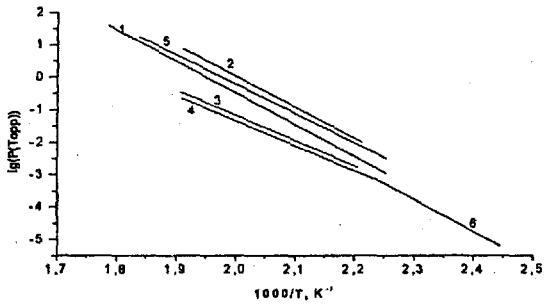


Рис. 4. Температурные зависимости давления насыщенных пара β-дикетонатов лития: 1 – $[Li(dpm)]_{4(т)}$ (совместная обработка); 2 – $Li(pta)_{(т)}$; 3 – $Li(hfa)_{(т)}$; 4 – $Li(tfa)_{(т)}$; 5 – $^{2}[Li(dpm)]_{4(т)}$; 6 – $^{3}[Li(dpm)]_{4(т)}$ (^{2,3} – в табл. 3).

Из исследованных соединений только Li(dpm) обладает оптимальным соотношением летучести и термической устойчивости для измерения давления насыщенного пара статическим методом (СМ). Давление насыщенного пара данного комплекса было определено статическим методом с мембранным нуль манометром и методом потока в высокотемпературной области. А эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией молекулярного состава газовой фазы был использован для измерения давления насыщенного пара данного комплекса в низкотемпературной области.

Таблица 3

Термодинамические характеристики процессов сублимации комплексов лития

Вещество	Метод	N	lg(P(Торр))= A–B/T, K		$\Delta H°_{Tср}$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta S°_{Tср}$, Дж·(моль·K)$^{-1}$	ΔT, °C
			A	B			
$[Li(dpm)]_4$	потока	13	18.5	9480	181.1±2.8	298.2±5.6	171-270
$[Li(dpm)]_4$	статич.	10	20.1	10366	198.0±15.1	329.4±27.8	264-276
$[Li(dpm)]_4$	совмест. обраб.	23	18.2	9312	178.3±2.0	292.5±3.9	171-276
[1]$[Li(dpm)]_4$	статич.	17	10.3	4995	95.6±1.3	142.1±2.3	277-308
[3]$[Li(dpm)]_4$	Кнудсена	4	19.2	10000	191.0±7.1	325.6±16.7	130-180
[2]$[Li(dpm)]_4$	Кнудсена	12	18.0	9112	174.3±8.5	289.5±14.5	180-250
$[Li(pta)]_2$	потока	12	19.1	9526	182.0±2.3	309.3±4.6	180-250
$[Li(tfa)]_2$	потока	7	13.9	7620	145.6±3.0	210.7±6.3	170-250
$[Li(hfa)]_2$	потока	13	14.5	7826	149.5±3.5	221.5±7.0	180-250

[1] – испарение; [2] – данные [1], уточненные;
[3] – сублимация (эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы); N – число экспериментальных точек.

Эти данные были сопоставлены с литературными данными, которые были получены методом Кнудсена с весовой регистрацией сконденсировавшегося вещества Li(dpm) (субл., метод Кнудсена): lg(P)=18.2–9112/T, (180-250°C) [1]. Наши данные: Li(dpm) (субл., метод Кнудсена): lg(P)=19.2–10000/T; Li(dpm) (субл., МП): lg(P)=18.5–9480/T; Li(dpm) (субл., СМ): lg(P)=20.1–10366/T; Li(dpm) (субл., совместная обработка двух методов): lg(P)=18.2–9312/T; Li(dpm) (испар., СМ): lg(P)=10.3–4995/T.

Низкая термическая устойчивость хелатов лития с Hvta, Haa, Hbtfa не позволила исследовать процессы парообразования этих комплексов ни методом потока, ни статическим методом.

Полученные данные позволяют проследить влияние структуры лиганда на летучесть β-дикетонатных комплексов при фиксированном атоме металла. В области сублимации исследованных нами комплексов лития на основании тензиметрических данных (рис.4) предложен следующий ряд летучести: Li(pta)≈Li(dpm)>Li(hfa)≈Li(tfa), в котором не наблюдается тенденция увеличения летучести с увеличением количества атомов фтора в лиганде комплекса, характерная для

β-дикетонатных комплексов благородных металлов и РЗЭ. Следует отметить, что полученные данные также, как и данные КТА, указывают на наличие двух пар комплексов, имеющих близкие параметры давления пара.

Данный ряд летучести можно объяснить полимерным строением комплексов и ассоциативным взаимодействием в полимерных цепочках комплексов, степень которого для каждого комплекса определяется природой заместителя в лиганде.

Оптимальное соотношение летучести и термической устойчивости позволяет для Li(pta) получить самое высокое давление насыщенного пара из исследованных комплексов лития, однако отличие его в летучести от других не является значительным (рис. 4). Данный комплекс в кристаллической фазе является координационным полимером (рис. 1-2), однако наличие взаимного отталкивания $-CF_3$ групп молекул соседних полимерных цепочек и объемная $-C(CH_3)_3$ группа, вызывающая стерические затруднения при упаковке молекул в полимерные цепочки, обеспечивают наибольшую летучесть данному соединению.

Высокое давление насыщенного пара Li(dpm) обеспечивается объемностью лигандов и, как следствие, не полимерной, а кластерной структурой. Подобная ситуация наблюдается и для полимерных β-дикетонатных комплексов щелочно-земельных металлов. Так, в литературе для β-дикетонатов Ca, Sr, Ba было показано, что летучесть возрастает обратно пропорционально степени фторированности β-дикетона: $M(hfa)_2<M(pta)_2<M(dpm)_2$.

Термодинамическое исследование Li(dpm). Принимая во внимание, что для Li(dpm) в литературе имеются некоторые данные по физико-химическим свойствам, мы провели более детальное термодинамическое исследование этого комплекса.

На рис. 5 приведены данные по температурной зависимости давления насыщенного пара над твердым Li(dpm), полученные методом потока и статическим методом, а данные в области ненасыщенного пара и над жидким Li(dpm) получены статическим методом.

Если сравнивать все методы, которые мы использовали при исследовании Li(dpm) (рис. 6), по-видимому, систематическая ошибка между методами потока и Кнудсена возникает в результате того, что в методику Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы закладывалась упрощенная модель определения давления пара по ограниченному набору интенсивностей без измерения общего

ионного тока и не учитывались различные сечения ионизации для различных частиц.

Измерение давления Li(dpm) в режиме насыщенный-ненасыщенный пар статическим методом позволило рассчитать среднюю молярную массу газовой фазы по известной навеске вещества и объему газовой камеры. Средняя молярная масса в пределах ошибки эксперимента соответствует теоретической для тетрамера $[Li(dpm)]_4$ ($M_{теор.}([Li(dpm)]_4)$=760±15 г·моль$^{-1}$), что хорошо согласуется с данными масс-спектрометрии.

По данным ДСК для Li(dpm) найдены температура плавления комплекса и термодинамические параметры плавления: $T_{пл}$=549К, $\Delta H°_{549}$=87.6±0.4 кДж·моль$^{-1}$, $\Delta S°_{549}$=148.6±1.1 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ (молярная масса взята в расчете на тетрамер). Расчет термодинамических параметров процесса плавления из данных процессов испарения и сублимации ($T_{пл}$=548К, $\Delta_{пл}H°_{548}$=84.7±6.0 кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_{пл}S°_{548}$=155.0±11.0 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) хорошо согласуется с данными, полученными методом ДСК.

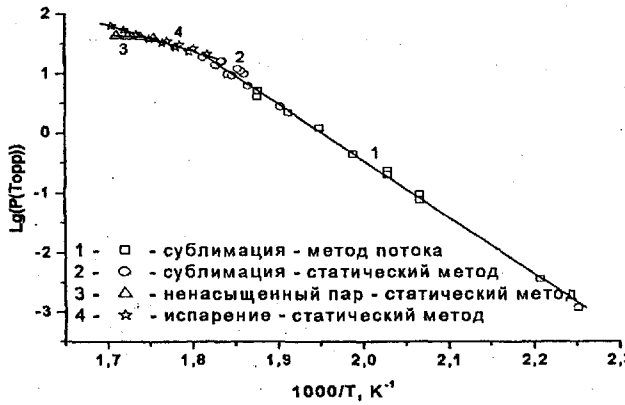


Рис. 5. Температурная зависимость давления пара $[Li(dpm)]_4$ по данным метода потока и статического метода.

Сравнение термического поведения β-дикетонатов лития. Исследованные комплексы лития представляют собой ряд β-дикетонатов, которые можно рассматривать как производные ацетилацетоната, обладающие различными концевыми группами:

объемными алкильными (трет-бутил), ароматическими (фенил) и фторсодержащими (трифторметил). Это дает возможность проследить изменение свойств и строения в ряду в зависимости от природы заместителей в лиганде. На основании проведенного исследования термического поведения исследованных соединений можно сделать следующий вывод. β-Дикетонаты лития не являются исключением из общей закономерности увеличения термической устойчивости с введением в лиганд трифторметильных групп и разветвленных алкильных групп, характерной для β-дикетонатов щелочноземельных металлов.

Тогда как тенденция в изменении летучести исследованных комплексов лития аналогична таковой для β-дикетонатов щелочноземельных металлов, имеющих сходное с комплексами лития полимерное строение, т.е. определяющим летучесть фактором является строение комплекса и его упаковка в кристалле. Такое совпадение свойств указывает на превалирующий вклад ионной составляющей связи металл-лиганд для щелочных и щелочно-земельных металлов. При этом при наличии полимеризации введение электроотрицательных групп в лиганд лишь усиливает степень ассоциации молекул в координационных полимерах. Следует также отметить, что процесс парообразования включает в себя деполимеризацию комплекса.

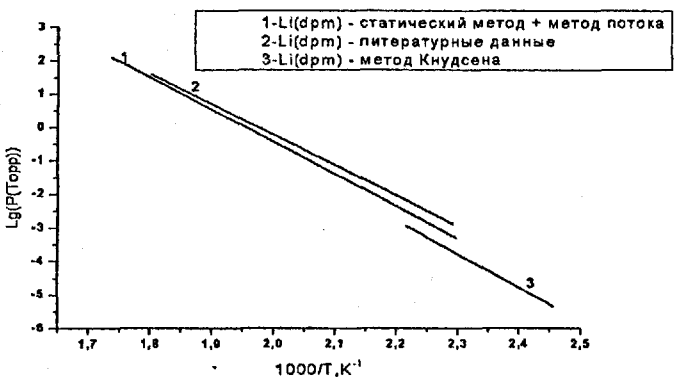


Рис. 6. Зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры Li(dpm) по данным трех методов.

При переходе от ацетилацетонатов к дипивалоилметанатам этих металлов, по-видимому, решающий вклад в структуру соединения вносят объемные разветвленные заместители (трет-бутил), поэтому дипивалоилметанаты щелочных и щелочно-земельных металлов являются не полимерами, а тримерами или тетрамерами, а их кристаллы, как следствие, имеют островную структуру. Подобное строение комплексов приводит к тому, что эти комплексы сравнительно легко сублимируются в соответствующих условиях, что в комбинации с термической устойчивостью и растворимостью позволяет их использовать в различных процессах разделения и очистки металлов и осаждения оксидных слоев.

Получение и охарактеризация пленок Li_xWO_3. Результаты, полученные в настоящей работе по давлению насыщенного пара, термохимического исследования позволили выбрать наиболее пригодное соединение (Li(dpm)) и оптимальные режимы осаждения Li_xWO_3 с использованием нами сконструированного CVD реактора с холодными стенками. В качестве второго исходного соединения для получения пленок Li_xWO_3 был выбран $W(CO)_6$.

Оптимальные режимы осаждения пленок Li_xWO_3 были следующими: навески комплексов: Li(dpm) порядка 40-50 мг, температура первого источника была 240°C; $W(CO)_6$ порядка 100-120 мг, температура второго – 80°C; давление в реакторе ~500 Па, газ носитель – аргон (1л/ч), газ реагент – кислород (2-18 л/ч).

По данным рентгенофазового анализа пленки Li_xWO_3, полученные в интервале температур положки 300–500°C являются поликристаллическими и имеют следующий фазовый состав: Li_2WO_4–II, Li_2WO_4–I, $Li_2W_2O_7$, $Li_{0.93}WO_3$, $Li_{0.36}WO_3$, $Li_{0.4}WO_3$. Увеличение температуры осаждения сопровождается увеличением размера микрокристаллитов.

Для установления состава образцов тонких пленок Li_xWO_3, нанесенных на кварцевые положки, с целью выяснения характера взаимодействия этих компонентов был проведен химический фазовый анализ (дифференцирующее растворение, ДР). В исследованных пленках мы оценивали содержание неорганической компоненты (растворяющейся в воде и кислотах) и органической (нерастворяющейся в кислотах). Из данных ДР (табл. 5) установлено, что при осаждении пленок Li_xWO_3 (температура подложки 300-400°C) наблюдается достаточно низкое содержание неорганической компоненты пленки (17-76 мкг против 240 при 500°C) и присутствие заметного количества органической составляющей. В одном случае

(температура 300°С) мы наблюдали ее механический срыв при действии на пленку плавиковой кислотой, что подтверждало ее достаточную толщину, но плохую адгезию к подложке. В другом случае (400°С) – растворение наблюдалось за счет окисления органики серной кислотой, полагая низкое содержание органической компоненты и полное отсутствие органической составляющей при 500°С.

Таблица 5

Результаты химического фазового анализа тонких пленок Li_xWO_3

№ п/п	Общее количество Li+W, мкг	Условия растворения	Предполагаемый состав пленок	Температура осаждения, °С
1	33.99	t=75°С, H_2O, HF(1:5) – на кварце осталась пленка	нет $Li_{2-x}WO_3$ фазы	300
2	212.14	t=40°С, H_2O – кварц чистый	$Li_{2-x}WO_3$ (0<x<1) 85-90 масс.% от общего веса пленки	500
3	76.95	t=25°С, H_2O, HCl(1:10), 3N, 1:1; HF(1:5), H_2SO_4(1:3) – кварц чистый	$Li_{2-x}WO_3$ (0<x<1) 5-6 масс.%	400
3а.	17.15	t=75°С, HF(1:5) – кварц чистый	$Li_{2-x}WO_3$ (0<x<1) 5-6 масс.%	400

Низкие температуры осаждения (подложки) пленок не способствуют образованию $Li_{2-x}WO_3$ (0<x<1) фазы и содержат много органического компонента, который возможно и ограничивает взаимодействия осажденных оксидов лития и вольфрама. С повышением температуры подложки процентное содержание $Li_{2-x}WO_3$ (0<x<1) фазы возрастает с уменьшением или полном исчезновением органической компоненты в пленках.

ВЫВОДЫ

1. Синтезировано пять новых комплексов лития с фторированными β-дикетонами: гексафторацетилацетоном (Hhfa), трифторацетилацетоном (Htfa), бензоилтрифторацетоном (Hbtfa), пивалоилтрифторацетоном (Hpta), валерилтрифторацетоном (Hvta) по разработанной автором методике. Проведена идентификация и охарактеризация полученных комплексов методами элементного анализа, ^{1}H и ^{7}Li ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии.
2. Определена кристаллическая структура Li(pta) методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что данный комплекс является координационным полимером $[Li(pta)]_{\infty}$.

   Данные масс-спектрометрического анализа подтверждают полимерное строение других исследованных β-дикетонатов лития, на что указывает присутствие олигомерных частиц в газовой фазе.
3. Исследованы методами комплексного термического анализа термические свойства ряда β-дикетонатов лития в атмосфере гелия. Установлено, что при атмосферном давлении в инертной среде исследованные соединения в основном сублимируются с разложением. Комплексы, содержащие трифторметильные и объемные трет-бутильные заместители, характеризуются большей термической устойчивостью и летучестью, чем комплексы с неразветвленными алкильными и ароматическим заместителями. Установлено методом рентгенофазового анализа, что основным твердым продуктом термолиза β-дикетонатов с алифатическими заместителями является Li_2O, а при термолизе фторсодержащих комплексов образуется LiF.
4. Измерены методом потока температурные зависимости давления насыщенного пара четырех комплексов лития и рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования. Предложен следующий ряд летучести β-дикетонатов лития: Li(pta)≈Li(dpm)>Li(hfa)≈Li(tfa), показывающий, что повышение летучести происходит за счет увеличения разветвленности заместителя в лиганде.
5. Проведено детальное термодинамическое исследование Li(dpm). Измерено давление насыщенного пара тремя методами: методом потока, статическим методом и эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией молекулярного состава газовой фазы. Рассчитана средняя молекулярная масса газовой фазы из данных

статического метода для ненасыщенного пара. Установлено, что она соответствует тетрамеру $[Li(dpm)]_4$. Установлено, что термодинамические параметры процесса плавления, рассчитанные из экспериментальных данных для испарения и сублимации, хорошо согласуются с параметрами процесса плавления, определенными методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

6. Выбран, исходя из установленных термических свойств, дипивалоилметанат лития в качестве исходного соединения для получения литийсодержащих пленок. Получены пленки литий-вольфрамовых бронз методом осаждения из газовой фазы в сконструированном нами реакторе с холодными стенками. Проведена охарактеризация указанных пленок методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, однолучевой эллипсометрии и дифференцирующего растворения.

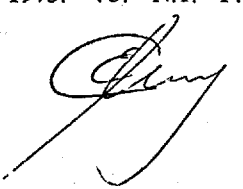
Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Филатов Е.С., Сысоев С.В., Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Игуменов И.К. Давление пара и термические свойства некоторых β-дикетонатов лития // Электронный журнал "Исследовано в России".–2006.–17.–С.168-181. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/017.pdf.
2. Филатов Е.С., Сысоев С.В., Игуменов И.К. β-Дикетонаты лития, как прекурсоры для получения вольфрамовых бронз Li_xWO_3 методом MO CVD // Труды III Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в третьем тысячелетии», Томск. –2006, –С. 184-188.
3. Филатов Е.С., Байдина И.А., Игуменов И.К. Кристаллическая структура 1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександионата лития // Журнал Структурной Химии. –2006. –Т.47. –№3. –С. 500-504.
4. Филатов Е. С., Стабников П. А., Семянников П. П., Трубин С. В., Игуменов И. К. Синтез и термические свойства некоторых β-дикетонатов лития // Координационная Химия. –2006. –Т.32. –№1. –С. 1-4.
5. Филатов Е.С., Стабников П.А., Игуменов И.К. Синтез и физико-химическое исследование некоторых β-дикетонатов лития // Материалы II Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии, и экология в третьем тысячелетии», 3-6 ноября, Томск, Россия. –2003. –С. 183-185.

6. Филатов Е.С., Сысоев С.В., Игуменов И.К. Термические свойства и давление паров некоторых β-дикетонатов лития //Труды Пятого семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск. –2005. –С. 75-76.
7. Filatov E.S., Sysoev S.V., Zelenina L.N., Chusova T.P., Logvinenko V.A., Semyannikov P.P., Igumenov I.K. Thermodynamic study of a series lithium β-diketonates //J. Thermal Anal. Cal.–2006. –V.85. –N.2 –P.280-284.
8. Филатов Е.С., Игуменов И.К. β-Дикетонаты лития, как прекурсоры для получения вольфрамовых бронз Li_xWO_3 методом MO CVD //(тезисы) Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов 2006», Химия, (МГУ им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия, 12-15 апреля. –2006. –Т.1. –С. 197.

Цитированная литература

1. Brunner H.R., Curtis B.J. //J. Them. Anal. –1973. –V5. –N.1. –P. 111-115.



Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001
Подписано к печати и в свет 08.07.2006.
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 100. Заказ № 72.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.