

РП-27

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГУЧИХ β -ДИКЕТОНАТОВ ГАФНИЯ(IV)

Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Сысоев С.В., Семянников П.П., Трубин С.В., Игуменов И.К.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
ул. Лаврентьева 3, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: ksenia@che.nsk.su*

Летучие комплексы гафния(IV) широко используются в качестве исходных соединений для нанесения тонких покрытий на основе диоксида гафния методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Однако, для успешного получения новых материалов заданного функционального назначения, необходимы знания прежде всего о термических свойствах данных соединений.

В данной работе были синтезированы летучие комплексы гафния(IV) с β -дикетонами: ацетилацетонат гафния(IV) $\text{Hf}(\text{acac})_4$ (1), дипивалоилметанат гафния(IV) $\text{Hf}(\text{thd})_4$ (2), трифторацетилацетонат гафния(IV) $\text{Hf}(\text{tfac})_4$ (3), пивалоилтрифторацетонат гафния(IV) $\text{Hf}(\text{ptac})_4$ (4), - исследованы термические свойства соединений, а также получены пленки на основе диоксида гафния.

Соединения 1 и 2 получали по модифицированной нами методике, заключающейся в нейтрализации спиртового раствора хлорида металла и лиганда раствором NaOH. Фторированные β -дикетонаты гафния(IV) синтезировали взаимодействием безводного хлорида металла с избытком соответствующего лиганда при нагревании с обратным холодильником в инертной среде.

Полученные комплексы очищали методом зонной сублимации в вакуумной градиентной печи при $P = 1-5 \cdot 10^{-2}$ Торр и $T = 120-200^\circ\text{C}$. Выход соединений составил 50-70%. Идентификацию веществ проводили по данным элементного анализа на C, H, F, по температурам плавления, а также с помощью ИК, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Статическим методом с мембранным нуль-манометром, методом потока и эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы определены величины давления насыщенных паров над комплексами $\text{Hf}(\text{IV})$ и изучена их термическая устойчивость. Экспериментальные данные, полученные вышеперечисленными методами, после статистической обработки представлены в виде уравнения: $\ln P (\text{атм}) = B - A/T$. Из температурных зависимостей давления насыщенных паров исследуемых хелатов были определены стандартные термодинамические параметры ΔH°_T и ΔS°_T процессов парообразования.

Для всех соединений исследованы ДТА, ДТГ и ТГ.

Проведенное исследование показало, что хелаты являются легколетучими термостабильными соединениями в широком диапазоне температур. Указанные свойства и простота синтеза позволяют считать комплексы перспективными соединениями для использования в процессах MOCVD. С использованием $\text{Hf}(\text{thd})_4$ в качестве исходного соединения методом MOCVD при температурах 550-650eC были получены пленки на основе диоксида гафния с высокой диэлектрической проницаемостью ($k = 15-20$). Условия осаждения и характеристики пленок подробно описаны в материалах конференции¹.

¹ Zherikova K.V. et al. *EUROCVTD-15* 2005, в печати.