

ПРОЦЕССЫ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ПЛЕНОК СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2000 г. В.Н. Семенов, А.В. Наумов

Воронежский государственный университет

Показана многостадийность процесса осаждения пленок сульфидов металлов распылением растворов тиокарбамидных координационных соединений на нагретую подложку. Описан механизм влияния комплексообразования тиокарбамида с солями металлов на дефектную структуру сульфидов металлов. Состав и точечная симметрия координационных соединений влияют на дефектность анионной подрешетки и пространственную симметрию осаждающихся сульфидов. Описан механизм термодеструкции тиокарбамидных координационных соединений, приводящей к выделению сульфида. Рассмотрена стадийность роста пленки в потоке распыляемого раствора и предложена схема взаимодействия координационных соединений с поверхностными силанольными группами гидратного покрова кварцевой подложки.

Проблемы синтеза халькогенидов металлов с заданными полупроводниковыми свойствами стоят в ряду важнейших задач современного материаловедения. Такое внимание к халькогенидам обусловлено уникальными свойствами этих полупроводниковых материалов, позволяющими использовать их в самых разнообразных прикладных целях. Среди широко применяемых методов химического осаждения пленок сульфидов металлов определенными преимуществами обладает метод распыления растворов, содержащих соль металла и сульфидизирующий агент, на нагретую подложку. Метод, называемый методом пиролиза аэрозоля или методом пульверизации, был предложен авторами работы [1]. В последнее время можно говорить о целом направлении, разрабатывающем как теоретические, так и методологические аспекты получения пленок сульфидов металлов методом распыления растворов на нагретую подложку.

Целью настоящей работы является развитие представлений о механизме осаждения пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений методом пиролиза аэрозоля и влияния этих процессов на свойства пленок сульфидов металлов.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Сущность метода пиролиза аэрозоля проста и сводится к следующему. Выбираются растворимые в

каком-либо растворителе (обычно им служит вода, реже этанол или смеси этанола с водой) соли катионообразователя и реагенты, необходимые для доставки анионообразователя. Полученный таким образом раствор распыляется на нагреваемую подложку, на которой после испарения (или при участии) растворителя компоненты его разлагаются, оставляя на подложке слой термически наиболее устойчивого образующего пленку вещества.

Для получения пленок сульфидов металлов перспективным сульфидизирующим агентом является тиокарбамид $SC(NH_2)_2$ [2]. Это обусловлено рядом причин, среди которых можно назвать низкие температуры разложения аэрозоля (от 200 до 300°C) и высокое сродство тиокарбамида к катионам различных металлов.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТИОКАРБАМИДА С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В рассматриваемом методе осаждение пленок сульфидов происходит через стадию образования координационного соединения тиокарбамида (thio) с солью металла. В растворе, предназначенном для распыления, существуют координационные соединения, при термодеструкции которых на нагретой подложке образуется сульфид.

Молекула тиокарбамида координируется к иону

металла через атом серы [3, 4] и является монодентатным лигандом. В комплексах с координационным числом 4 (таких как комплексы кадмия, меди, цинка) центральный атом находится в состоянии sp^3 -гибридизации, в связи с чем конфигурацию его ближайшего окружения можно считать искаженной тетраэдрической. Под конфигурацией ближайшего окружения понимается расположение атомов, непосредственно связанных с комплексообразователем ковалентными связями. Следует заметить, что молекулы или ионы тиокарбамидных координационных соединений низкосимметричны. Так, частица $[Cd(thio)_2Cl_2]$ имеет симметрию точечной группы C_s [5]. В то же время симметрия ближайшего окружения повышена и может описываться точечными группами C_{2v} – в структурах типа $[Cd(thio)_2\Gamma_2]$ (здесь Γ – галоген); C_{3v} – в структурах типа $[Cu(thio)_3Cl]$; T_d – типа $[Cd(thio)_4](NO_3)_2$. Анализ состава и строения координационных соединений, являющихся исходным материалом для формирования фазы сульфида, позволяет сделать основополагающий вывод о том, что уже во внутренней сфере начинают формироваться фрагменты структуры сульфида. В частности, именно ближайшее окружение влияет на образование тех или иных точечных дефектов в решетке сульфида металла.

Как известно, в растворах соли металла с комплексообразующим агентом всегда существует многообразие комплексных форм, распределение которых зависит от состава (брутто-состава) раствора. Проведенные ранее экспериментальные и теоретические исследования [4, 6, 7] позволили составить достаточно полную картину этого распределения в случае различных солей кадмия. В зависимости от природы соли и состава раствора доминируют различные координационные формы, причем наряду с молекулами тиокарбамида во внутреннюю сферу могут входить анионы Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , а также, при определенных условиях, SO_4^{2-} . Таким образом, ближайшее окружение атома кадмия могут составлять атомы серы, галогенов и кислорода, причем при термодеструкции часть связей $Cd-\Gamma$ или $Cd-O$ сохраняется и в решетке сульфида образуются дефекты Γ_s^\bullet и O_s^\times . Использование координационных соединений с насыщенной тиокарбамидом внутренней координационной сферой, например $[Cd(thio)_4]F_2$, позволяет получать сульфиды очень близкого к стехиометрическому состава, а введение добавок селено- ($SeC(NH_2)_2$) и теллурукарбамида ($TeC(NH_2)_2$) дает возможность легировать сульфиды металлов селенидами и теллуридами.

Особый интерес представляет влияние состава и строения исходных координационных соединений на

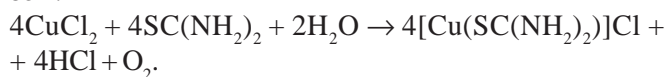
кристаллическую структуру осаждающихся сульфидов. Так, в зависимости от ковалентного радиуса галогенидных лигандов в ряду $[Cd(thio)_2Cl_2]$, $[Cd(thio)_2Br_2]$, $[Cd(thio)_2I_2]$ структура осаждающегося сульфида кадмия меняется с вюрцитной на сфалеритную. В случае комплексного соединения $[Cd(thio)_2(CH_3COO)_2]$ вюрцитная модификация сульфида кадмия осаждается наряду со сфалеритной, а в случае соединений с насыщенной тиокарбамидом внутренней координационной сферой $[Cd(thio)_4](NO_3)_2$ и $[Cd(thio)_4]SO_4$ образуется сульфид преимущественно сфалеритной модификации. Таким образом, точечная симметрия и состав внутренней сферы тиокарбамидных комплексов влияет на пространственную симметрию и дефектную структуру сульфидов металлов, что дает возможность целенаправленно влиять на целый ряд свойств пленок.

Другим важным аспектом влияния процессов комплексообразования на свойства пленок сульфидов является возможность контроля состояния окисления металла-катионообразователя с переменным состоянием окисления. Характерным примером в этом смысле является сульфид меди (I), получаемый из тиокарбамидных координационных соединений меди.

Комплексообразование хлорида меди (II) с тиокарбамидом сопряжено с окислительно-восстановительными процессами, в результате которых медь (II) восстанавливается до меди (I) [3, 8]. Процессу предшествует координация молекулы тиокарбамида, причем вследствие взаимного влияния лигандов происходит гомолитический разрыв связи $Cu-Cl$ во внутренней сфере комплекса [9]:



В работе [10] фактически предполагается, что отделившиеся радикалы Cl^\bullet окисляют воду, причем суммарная схема процесса выглядит следующим образом:



Вытеснение анионов хлора во внешнюю сферу достигается увеличением отношения концентраций C_{thio}/C_{CuCl_2} , что позволяет до некоторой степени увеличивать долю меди (II) в растворе. Процессы, подобные описанным, происходят и в случае хлорида железа (III), где, как показано нами экспериментально, в присутствии тиокарбамида стабилизируется неустойчивое состояние окисления Fe^{+2} . Таким образом, варьируя концентрации соли металла и тио-

карбамида в растворе, можно регулировать состояние окисления металла-катионообразователя.

Отметим, что если легирование сульфидов анионообразователями – заместителями в анионной под решетке – достигается введением во внутреннюю сферу комплексов соответствующих лигандов, то легирование катионообразователями может быть осуществлено введением добавок солей соответствующих металлов в исходный раствор. При этом, как правило, вначале образуется твердый раствор замещения, а затем происходит формирование твердого раствора внедрения [11]. Таким образом были получены люминесцентные слои CdS и ZnS, активированные ионами Cu^{2+} , Mn^{2+} , а также Cl^- и Br^- [11 – 13].

Итак, при синтезе сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений создаются уникальные условия для прогнозирования свойств сульфидов и управления ими.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

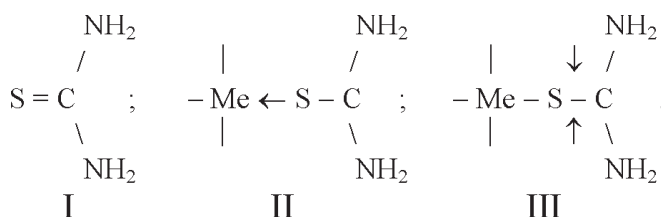
Процессы, происходящие при попадании аэрозоля раствора на нагретую подложку, сложны и характеризуются значительной неравновесностью. Недостаточно изучено поведение растворителя в тонкодисперсной быстро прогреваемой среде аэрозоля. Согласно нашим исследованиям можно пользоваться рядом приближений, предполагающих либо мгновенное, подобно закалке, испарение растворителя, либо испарение постепенное, приводящее к концентрированию раствора, изменению распределения координационных форм и, наконец, выделению кристаллов комплексов, которые подвергаются термодеструкции.

Считается, что термодеструкция тиокарбамидных комплексов происходит за счет термического возбуждения связи C–S в координированной молекуле тиокарбамида [14]. В то же время высказывается мнение, что возбуждение этой связи вызвано отрицательной зарядовой флуктуацией, которая локализуется на комплексе при разрушении водородных связей в кристалле координационного соединения при его плавлении [15].

Несмотря на различие во взглядах на природу элементарного акта термодеструкции, можно сформулировать основные положения, характеризующие этот процесс.

В ИК спектрах всех тиокарбамидных комплексов наблюдается смещение полос валентных колебаний связей C–S и C–N соответственно в длинноволновую

и коротковолновую области по сравнению с положением полос некоординированной молекулы тиокарбамида [5]. Такие изменения в спектре происходят за счет перераспределения электронной плотности в молекуле $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, связанной с ионом металла через атом серы. Порядок связи C–S в “свободной” молекуле тиокарбамида равен 1,5, а при координации к иону металла понижается, приближаясь к единице [3]. Порядок связи C–N, напротив, повышается вследствие вовлечения неподеленных электронных пар атомов азота в π -сопряжение. Анализ ИК спектроскопических данных позволяет сделать вывод о том, что в результате термического воздействия на тиокарбамидный комплекс такое перераспределение электронной плотности еще более углубляется, что и приводит к деструкции комплекса за счет диссоциации связи C–S. Таким образом, общую схему деструкции тиокарбамидного координационного соединения, включающую взаимодействие тиокарбамида с металлом, можно представить в следующем виде:



I. “Свободная” молекула тиокарбамида, имеющая сопряженную π -систему. II. Координация к иону металла, понижение порядка связи C–S. III. Термическое возбуждение и разрыв связи C–S с отщеплением органического остатка. Эта схема иллюстрирует лишь главные черты процесса и не дает полного описания пиролиза, осложненного целым рядом превращений органического остатка [16].

Собственно пиролитическому распаду связей C–S могут предшествовать стадии изомеризации комплексов и превращения, происходящие как во внутренней сфере, так и связанные с выходом лигандов во внешнюю сферу. Превращения во внутренней сфере могут быть связаны с изменением дентатности лигандов (например, понижение дентатности лиганда SO_4^{2-} в комплексе $[\text{Cd}(\text{thio})_2 \text{ bi-SO}_4]$), а выход лигандов во внешнюю сферу можно рассматривать как образование интермедиатов с пониженным координационным числом. Так, в процессе термодеструкции соединения $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{I}_2]$ обнаружено промежуточное соединение $[\text{Cd}(\text{thio})\text{I}_2]$, образующееся вследствие отщепления и выхода во внешнюю сферу одной молекулы тиокарбамида:



Это объясняется взаимным влиянием лигандов, а именно, стерическими затруднениями, вызванными значительным ковалентным радиусом атомов иода, расположенных в соседних вершинах искаженного тетраэдра.

СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ И КИНЕТИКА РОСТА ПЛЕНОК

Большой интерес представляют вопросы, касающиеся кинетики и стадийности роста пленки, а также природы адгезии сульфида к материалу подложки. На основе ряда допущений нами была построена кинетическая модель роста пленки в методе распыления растворов [17], включающая следующие основные моменты.

1. Скорость роста на единице поверхности подложки определяется разностью поверхностной плотности потока направляемой на подложку массы (J_0) и плотности потока массы, испаряющейся с подложки (J_A):

$$u = J_0 - J_A(t, \sigma),$$

где σ – поверхностная плотность массы пленки; $u = d\sigma/dt$ – скорость роста. При этом предполагается, что все химические превращения, приводящие к осаждению вещества пленки, не лимитируют процесс в целом.

2. Отраженный поток J_A пропорционален свободной поверхности подложки, а заполнение поверхности происходит за счет тангенциального разрастания островков осадка, происходящего по закону

$$\theta_t' = k(1 - \theta),$$

где θ – относительное заполнение поверхности осадком; k – константа скорости.

Последовательные стадии роста слоя следующие. При взаимодействии аэрозоля с подложкой в результате пиролиза аэрозоля образуются зародыши осадка сульфида, закрепленные на подложке. Под воздействием непрерывного потока эти зародыши развиваются и превращаются в островки. На этой стадии рост слоя происходит за счет развития островков, причем как нормального, так и тангенциального. Когда заполнение θ достигает определенного значения, происходит коалесценция; срастаясь, островки создают сетчатую структуру, пронизанную порами и каналами. Дальнейший рост происходит при заполнении каналов, причем сглаживается рельеф напыленного слоя. Эффект заполнения каналов приводит к замедлению роста пленки в толщину (ослаблению нормальной составляющей роста). Этот эффект, однако, не сказывается на росте массы σ пленки [17], поскольку

ку на этом этапе отраженный поток (J_A) практически равен нулю.

Между тем, на поздних этапах роста пленки возникает дополнительный отраженный поток, что приводит к замедлению роста, а в перспективе – к практически полной его остановке. Мы предполагаем следующие две причины торможения роста.

1. Микрокристаллы, составляющие пленку, расположены хаотично. При этом можно предположить, что некоторые кристаллографические грани неблагоприятны для роста на них очередных зерен сульфида. Таким образом, с течением времени поверхность пленки заполняется выходящими на нее неблагоприятными гранями, верхний слой оказывается ориентированным, что тормозит рост пленки.

2. Второй возможный механизм – “автотравление” пленки, то есть травление сульфида продуктами пиролиза, содержащими агрессивные вещества (например, HCl). Замечено, что при определенных условиях сформировавшийся слой может стравливаться в потоке распыляемого на него раствора, что приводит к образованию неоднородностей. Особенно наглядно процессы “автотравления” проявляются при напылении пленок сульфида свинца, для которого агрессивной средой являются даже пары воды.

Осаждение пленок сульфидов из тиокарбамидных координационных соединений имеет ряд химических особенностей. Эти особенности обусловлены многообразием координационных форм, существующих в растворе. При взаимодействии с подложкой происходит ориентация тиокарбамидных комплексов на активных центрах ее поверхности. Активный центр на поверхности подложки представляет собой потенциальную яму, но энергетический рельеф поверхности неодинаков для различных координационных форм, и не каждая комплексная частица способна к взаимодействию с активным центром. Комплексные частицы, способные взаимодействовать с активными центрами подложки, являются тем звеном, которое обеспечивает связывание сульфида с подложкой. Характер этого взаимодействия определяет и характер адгезии пленки.

В случае осаждения сульфидов металлов на кварцевых подложках активными центрами являются силанольные группы ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), взаимодействующие с галогенидными (рис.) или гидроксидными смешанными комплексами. В результате такого взаимодействия образуются кислородные мостики вида $\text{Cd}-\text{O}-\text{Si}$. Этим объясняется селективность адгезии пленок сульфидов металлов, полученных из тиокарбамидных координационных соединений, к подложкам из раз-

личных материалов. Пленки обладают хорошей адгезией к кварцевым или стеклянным подложкам, поверхность которых имеет гидратный покров. Роль центров адсорбции в этом случае играют именно гидроксидные, точнее, силанольные группы [18]. Напротив, адгезия напыленных из растворов пленок сульфидов к металлическим и, вообще, гидрофобным подложкам мала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chamberlin R.R., Skarman J.S. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. № 1. P. 86 – 89.
2. Керм К.В. // Тр. Таллинского политехнического ин-та. Таллин. Изд-во ТПИ. 1972. С. 39 – 43.
3. Воробьев-Десятовский Н.В., Кукушкин Ю.Н., Сибирская В. В. // Координационная химия. 1985. Т. 11. № 10. С. 1299 – 1328.
4. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М. и др. // Ж. прикладной химии. 1988. № 11. С. 2409 – 2414.
5. Харитонов Ю.Я., Брега В.Д., Аблов А.В. и др. // Ж. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2166–2168.
6. Семенов В.Н., Власенко Н.В. // Ж. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 4. С. 929 – 933.
7. Семенов В.Н., Горбунова Е.И., Шамшеева И.Л. Изучение процессов комплексообразования в системе $CdNa_2 - N_2H_4CS - H_2O$ с учетом неидеального поведения комплексных ионов. Воронеж. 1989. Деп. в ОНИИТЭХИМ 27. 10. 89. № 965-хп89. 41 с.
8. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М. Высшая школа. 1985. 455с.
9. Гажо Я. // Ж. неорганической химии. 1977. Т. 22. № 11. С. 2936 – 2944.
10. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М. // Ж. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 1. С. 271 – 273.
11. Семенов В.Н, Сушкова Т.П., Клюев В.Г. и др. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 323 – 326.
12. Семенов В.Н, Клюев В.Г., Кушнир М.А. и др. // Ж. прикладной спектроскопии. 1993. Т. 59. № 1 – 2. С. 114 – 119.
13. Семенов В.Н, Сушкова Т.П., Клюев В.Г. и др. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1994. № 7. С. 60 – 64.
14. Dutault F., Lahaye J. // Bull. Soc. Fr. 1980. Т. 1. №. 5. P. 236 – 240.
15. Макурин Ю.Н., Желонкин Н.А. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 2. С. 279 – 280.
16. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М. // Ж. общей химии. 1986. Т. 56. Вып. 9. С. 1945 – 1950.
17. Семенов В.Н., Наумов А.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 176 – 180.
18. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Материаловедение в микроэлектронике. М. Энергия. 1978. 279 с.