

ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК SnS И PbS

В. Н. Семенов, Н. М. Овечкина, Д. А. Ховив

Воронежский государственный университет

На основе теоретического расчета построены распределительные диаграммы для гидроксокомплексов и гидроксидов олова (II), свинца (II). Показано их влияние на фазовый состав пленок SnS и PbS, полученных из тиомочевинных комплексов.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых тонкопленочных полупроводниковых структур с небольшой шириной запрещенной зоны позволяет расширить круг функциональных материалов для ближнего ИК диапазона спектра. Среди узкозонных сульфидов металлов особое место занимают тонкие слои SnS и PbS, которые находят широкое применение в оптоэлектронике. Значительную роль в увеличении области применения полупроводниковых свойств на основе этих сульфидов могут сыграть тройные соединения.

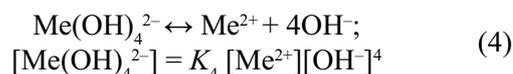
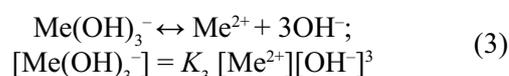
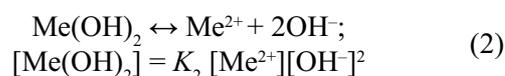
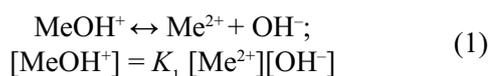
Одной из актуальных задач современного материаловедения является поиск и разработка новых методов синтеза тонких пленок сульфидов металлов. Вследствие этого важной является разработка условий получения этих тонкопленочных слоев методом распыления растворов тиомочевинных комплексов на нагретую подложку.

Цель данной работы — изучение механизма осаждения слоев SnS и PbS из тиомочевинных координационных соединений и влияние образующих комплексных форм в растворе на фазовый состав этих сульфидов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При получении пленок сульфидов металлов из водных растворов солей и тиомочевин (ТМ) важное место занимает процесс формирования гидроксокомплексов. Их образование мешает взаимодействию солей металла с тиомочевинной, конечным продуктом которого являются тиомочевинные координационные соединения. От концентрации этих комплексов, в свою очередь, зависит реакция осаждения сульфидов.

При гидролизе в водном растворе иона металла (степень окисления +2) могут устанавливаться ионные равновесия (1—4):



Образованием ацидокомплексов (комплексных образований катиона металла и аниона кислотного остатка исходных солей) можно пренебречь. Особенно справедливо такое допущение для ионов NO_3^- и ClO_4^- , образующих очень неустойчивые ацидокомплексы [1].

Рассмотрим условия, при которых гидроксид металла не выпадает в осадок (достаточно разбавленные растворы). Тогда уравнение материального баланса может быть записано в виде:

$$C_{\text{Me}^{2+}} = [\text{Me}^{2+}] (1 + K_1[\text{OH}^-] + K_2[\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3 + K_4[\text{OH}^-]^4) \quad (5)$$

В этом случае доли металла (α_i), присутствующие в различных формах, можно выразить следующими равенствами:

$$\alpha_0 = [\text{Me}^{2+}]/C_{\text{Me}^{2+}} = 1 / \{1 + K_1[\text{OH}^-] + K_2[\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3 + K_4[\text{OH}^-]^4\} \quad (6)$$

$$\alpha_1 = [\text{MeOH}^+]/C_{\text{Me}^{2+}} = K_1[\text{OH}^-] \alpha_0 \quad (7)$$

$$\alpha_2 = [\text{Me}(\text{OH})_2]/C_{\text{Me}^{2+}} = K_2[\text{OH}^-]^2 \alpha_0 \quad (8)$$

$$\alpha_3 = [\text{Me}(\text{OH})_3^-]/C_{\text{Me}^{2+}} = K_3[\text{OH}^-]^3 \alpha_0 \quad (9)$$

$$\alpha_4 = [\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}]/C_{\text{Me}^{2+}} = K_4[\text{OH}^-]^4 \alpha_0 \quad (10)$$

Как видно из этих уравнений, доля металла в каждом гидроксокомплексе зависит от концентрации иона гидроксила. Условие материального баланса для металла в этом случае приводит к равенству

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 1 \quad (11)$$

На основании уравнений (6—11) и значений общих констант устойчивости (табл. 1) были рас-

Таблица 1

Общие константы устойчивости ($\lg K_i$) и ступенчатые константы равновесий образования (β_i) гидроксокомплексов Sn^{2+} и Pb^{2+}

Катион металла	K_1	K_2	K_3	β_{s0}	β_{s1}	β_{s2}
Sn^{2+}	$3,98 \cdot 10^{11}$	$7,94 \cdot 10^{20}$	$2,5 \cdot 10^{25}$	$6,30 \cdot 10^{-27}$	$2,50 \cdot 10^{-15}$	$5,46 \cdot 10^{-6}$
Pb^{2+}	$3,3 \cdot 10^{14}$	$3,98 \cdot 10^{10}$	$9,91 \cdot 10^{13}$	$5,00 \cdot 10^{-16}$	$1,62 \cdot 10^{-8}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$

считаны доли металла в виде различных гидроксокомплексов. Полученные данные представлены в табл. 2.

С учетом возможности осаждения гидроксидов металлов более пригодными являются ступенчатые константы β_i : $\beta_{s1} = \beta_1 \beta_{s0}$; $\beta_{s2} = \beta_2 \beta_{s1}$ [1, 2]. Здесь β_{s0} — произведение растворимости гидроксида металла; β_{s1} — начало осаждения для Me^{2+} . Рассчитанные значения этих констант для всех исследованных солей приведены в табл. 1.

Гидроксид металла Me^{2+} выпадает в осадок при значении концентрации $[\text{Me}(\text{OH})_2]$, равной

$$[\text{Me}(\text{OH})_2] = \beta_{s2} \quad (12)$$

Таким образом, при анализе равновесий в растворах с аналитической концентрацией $[\text{Me}(\text{OH})_2]$, выше β_{s1} , необходимо учитывать возможность осаждения гидроксида металла. В случае двухвалентного металла аналитическую концентрацию можно представить в следующем виде:

$$C_{\text{Me}^{2+}} = [\text{Me}^{2+}] + [\text{Me}(\text{OH})^+] + [\text{Me}(\text{OH})_2] \quad (13)$$

Равновесную концентрацию $[\text{Me}^{2+}]$ можно найти с учетом произведения растворимости как

$$[\text{Me}^{2+}] = \beta_{s0} / [\text{OH}^-]^2 \quad (14)$$

Таблица 2

Доли гидроксокомплексов Sn^{2+} и Pb^{2+} , присутствующих в водных растворах

Доли комплексов олова ($C_{\text{Sn}^{2+}} \geq 5,46 \cdot 10^{-6}$ моль/л)					
OH^-	pH	α_0	α_1	α_2	α_3
10^{-12}	2	0,71	0,29	$1,21 \cdot 10^{-3}$	0
10^{-11}	3	0,20	0,78	0,02	0
10^{-10}	4	0,02	0,81	0,17	$4,00 \cdot 10^{-6}$
10^{-9}	5	0,03	0,31	0,66	$1,84 \cdot 10^{-5}$
10^{-8}	6	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,04	0,96	$3,6 \cdot 10^{-4}$
10^{-7}	7	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	0,86	0,14
10^{-6}	8	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	1,00
Доли комплексов свинца ($C_{\text{Pb}^{2+}} \leq 1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л)					
OH^-	pH	α_0	α_1	α_2	α_3
10^{-12}	2	1,00	0	0	0
10^{-11}	3	1,00	$3,29 \cdot 10^{-4}$	0	0
10^{-10}	4	1,00	$3,28 \cdot 10^{-4}$	0	0
10^{-9}	5	0,97	0,03	0	0
10^{-8}	6	0,75	0,25	$2,60 \cdot 10^{-6}$	0
10^{-7}	7	0,23	0,77	$8,06 \cdot 10^{-5}$	0
10^{-6}	8	0,03	0,97	$1,01 \cdot 10^{-3}$	0
10^{-5}	9	$2,99 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,01	$2,66 \cdot 10^{-4}$
10^{-4}	10	$2,67 \cdot 10^{-4}$	0,89	0,09	0,02
10^{-3}	11	$6,30 \cdot 10^{-6}$	0,20	0,28	0,52
10^{-2}	12	$1,10 \cdot 10^{-8}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,96

Таблица 3

Значения рН процессов образования гидроксикомплексов и осаждения гидроксидов олова и свинца
($c_{Me^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Катион металла	рН начала образования гидроксикомплексов	рН осаждения гидроксида металла	рН раствора соли (эксперимент)	Доля гидроксикомплексов при экспериментальном рН
Sn ²⁺	0,4	2,0	2,4	$\alpha = 0,7$
Pb ²⁺	4,5	8,2	4,7	$\alpha = 0,06$

Концентрацию $Me(OH)_2$ можно найти через ступенчатую константу устойчивости β_2 из выражения

$$[Me(OH)_2] = \beta_2 [Me(OH)^+][OH^-] \quad (15)$$

Учитывая (12), последнее уравнение можно преобразовать:

$$[Me(OH)^+] = \beta_{s_2} / \beta_2 [OH^-] \quad (16)$$

С учетом выражений (12, 14, 16) уравнение (13) примет вид:

$$C_{Me^{2+}} = \beta_{s_0} / [OH^-]^2 + \beta_{s_2} / \beta_2 [OH^-] + \beta_{s_2} \quad (17)$$

Поскольку для получения пленок сульфидов металлов используется, как правило, исходная концентрация соли металла равная $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, выражение (17) в этом конкретном случае будет иметь вид:

$$[OH^-]^2 + \frac{\beta_{s_2} [OH^-]}{\beta_2 (\beta_{s_2} - C_{Me^{2+}})} + \frac{\beta_{s_0}}{\beta_{s_2} - C_{Me^{2+}}} = 0 \quad (18)$$

Решая это уравнение, можно найти значение рН начала образования гидроксидов для 0,01 М растворов солей исследуемых металлов. Полученные данные представлены в табл. 3.

В общем случае при значениях рН, меньших значений, приведенных в таблице, доля гидроксикомплексов определяется уравнениями (6—10). При больших значениях рН концентрация может быть определена по уравнениям (12, 14, 16). С их помощью можно выразить доли металла Me^{2+} в различных комплексах.

Результаты расчета доли гидроксикомплексов исследуемых металлов при $C_{Me^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л представлены в табл. 2. На основании этих данных были построены распределительные диаграммы (рис. 1 а, б), на которых область осаждения твердой фазы гидроксида металла отмечена пунктирной линией. Первая кривая слева на этих диаграммах показывает величину α_0 — долю металла, присутствующего в виде аквакомплексов (для простоты Me^{2+}). Вертикальная линия, проведенная для любого выбранного значения рН, делится на отрезки, пропорциональные величинам долей. Чем уже область на распределительной диаграмме, тем менее устойчив соответствующий комплекс.

Приведенные на рисунке распределительные диаграммы позволяют оценить конкуренцию гидроксикомплексов в присутствии других лигандов

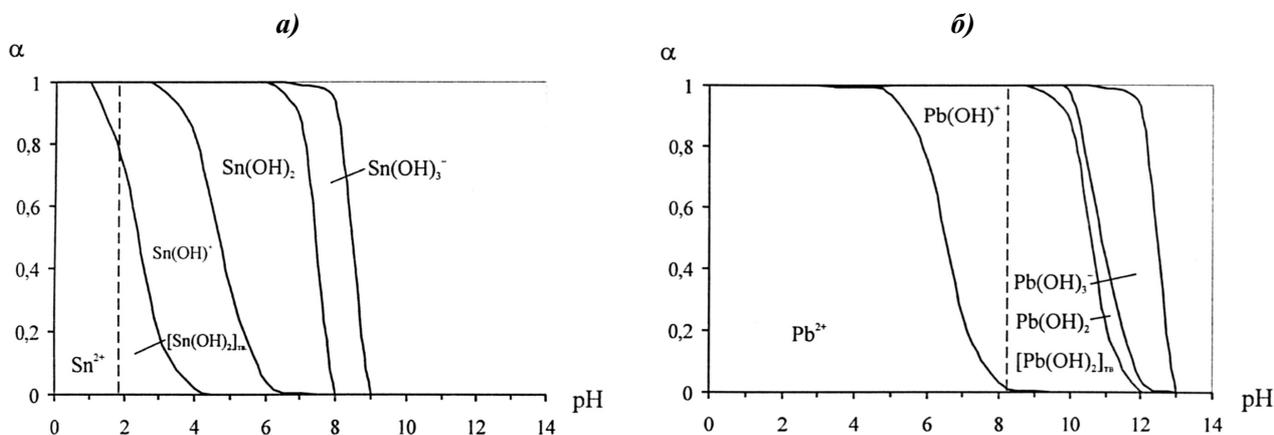


Рис. 1. Распределительные диаграммы для гидроксикомплексов и гидроксидов: а — Sn (II), б — Pb (II)

при различных значениях pH. В то же время, рассчитанные величины pH начала осаждения гидроксидов металлов (табл. 3) позволяют предотвратить выпадение осадка. Для этого в исходный раствор при получении сульфидов металлов необходимо добавлять кислоту для создания pH в соответствии с данными табл. 3.

Наглядное представление о формировании гидроксокомплексов дает расчет значений pH начала их образования, причем за начало было принято значение pH, при котором в растворе содержится 1% $Me(OH)^+$ ($\alpha_1 = 0,01$). Предполагается, что ниже этого значения pH гидроксокомплексы практически отсутствуют. Расчет проводили по формуле (7). Следует отметить, что введение тиомочевины в раствор уменьшает концентрацию катиона металла за счет связывания его в тиомочевинный комплекс. Следовательно, степень гидролиза уменьшается, и область образования гидроксокомплексов смещается в сторону больших значений pH.

Следует отметить, что приведенные на рисунке распределительные диаграммы без учета пунктирной линии соответствуют концентрациям растворов, при которых не выпадает осадок гидроксида металла. Эти значения приведены в табл. 2. Левая часть рисунков (до пунктирной линии) описывает ионные равновесия для сантимольярных растворов диаграммы. При больших значениях pH происходит осаждение гидроксида металла. Как следует из приведенных данных, для ионов Pb^{2+} доля гидроксокомплексов в растворе очень мала. Для Sn^{2+} даже при подавлении процесса гидролиза она существенна. Следует иметь в виду, что высокая концентрация гидроксокомплексов в растворе мешает процессу образования тиомочевинных координационных соединений. Кроме того, присутствие этих комплексных форм способствует при разложении формированию оксидов металлов в пленках.

На основании экспериментально определенных значений pH исходных растворов можно рассчитать доли металла, находящиеся в данных условиях в виде различных комплексных форм (табл. 3). Измерение значений pH проводили для сантимольярных растворов хлоридов металлов.

Наиболее полно процесс образования гидроксокомплексов для ионов металлов с различной электронной конфигурацией можно интерпретировать с помощью теории жестких и мягких кислот и оснований (принцип Пирсона) [3]. Жесткие ионы металлов (кислоты: Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) дают стабильные комплексы с жесткими лигандами (OH^-).

Мягкие ионы металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+}), напротив, образуют относительно слабые комплексы с жесткими лигандами. Граничные кислоты (Sn^{2+}) — средней устойчивости комплексы.

Приведенный теоретический расчет подтверждают результаты масс-спектрометрического анализа систем $PbCl_2$ — ТМ и $SnCl_2$ — ТМ. Как видно из приведенных в табл. 4 данных, для эквимольярных растворов $PbCl_2$ — ТМ доминирует комплексный ион $[PbTM]^{2+}$. Также в растворе присутствуют фрагменты $[PbH_2OTM]^{2+}$, $[PbTMCl]^+$ и $[PbTM_2Cl]^+$, а также $[PbTM_2]^{2+}$, концентрация которого возрастает с увеличением содержания тиомочевины в растворе. Концентрация комплекса $[PbTM_2Cl_2]$ в рассматриваемом растворе мала.

При трехкратном избытке тиомочевины в растворе уже доминирует комплексный ион $[PbTM_2]^{2+}$, на втором месте по интенсивности сигнала находится комплекс $[PbTM]^{2+}$, на третьем $[PbTM_2Cl]^+$. В то же время концентрация комплекса $[PbTM_2Cl_2]$ немного возрастает. Гидроксокомплексы в водном растворе $PbCl_2$ — ТМ не образуются.

В системе $SnCl_2$ — ТМ происходит формирование смешанных координационных соединений, в состав внутренней сферы которых входит ион гидроксила (табл. 4), что подтверждает экспериментально теоретические расчеты. В случае эквимольярных растворов $SnCl_2$ — ТМ по данным масс-спектрологии доминирует нейтральный комплекс $[SnOHTMCl]$. Также в смешанных координационных соединениях в комплексном ионе присутствуют молекулы H_2O .

По данным [4] при pH = 1,14—4,5 в хлоридных растворах Sn (II) присутствуют основные соли состава $[Sn_4(OH)_6Cl_2]$. В то же время Sn (II) может присутствовать в растворах как в виде катионных, так и в виде анионных частиц, то есть возможно образование бикомплекса $[Sn_3(OH)_4]^{2+}[Sn(OH)_2Cl_2]^{2-}$. По полученным данным масс-спектрологии в системе $SnCl_2$ — ТМ эти комплексные ионы не образуются. Только для эквимольярных растворов возможно образование $[Sn_2(OH)_3Cl]$ в заметных количествах.

При трехкратном избытке ТМ концентрация аква- и гидроксокомплексов уменьшается, что можно связать с протеканием реакций замещения лигандов H_2O и OH^- молекулами тиомочевины.

Результаты рентгенофазового анализа пленок SnS и PbS, осажденных из водных растворов $SnCl_2$ — ТМ и $PbCl_2$ — ТМ полностью подтверждают проведенные выше теоретические и экспериментальные исследования (табл. 5).

Таблица 4

Результаты масс-спектрометрического анализа систем SnCl_2 — TM и PbCl_2 — TM

Состав фрагмента	Масса, а.е.м.	Интенсивность, отн. ед.
PbCl_2 : TM = 1:1		
$[\text{PbTM}]^{2+}$	283	$0,9 \cdot 10^4$
$[\text{PbTMH}_2\text{O}]^{2+}$	301	$0,3 \cdot 10^4$
PbTMCl^+	318,5	$0,28 \cdot 10^4$
$[\text{PbTM}_2]^{2+}$	359	$0,25 \cdot 10^4$
PbTM_2Cl^+	394,5	$0,1 \cdot 10^4$
$[\text{PbTm}_2\text{Cl}_2]$	430	$0,04 \cdot 10^4$
PbCl_2 : TM = 1:3		
$[\text{PbTM}]^{2+}$	283	$2 \cdot 10^4$
$[\text{PbTMH}_2\text{O}]^{2+}$	301	$1,2 \cdot 10^4$
PbTMCl^+	318,5	$1,4 \cdot 10^4$
$[\text{PbTM}_2]^{2+}$	359	$4 \cdot 10^4$
PbTM_2Cl^+	394,5	$0,6 \cdot 10^4$
$[\text{PbTM}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	377	$0,2 \cdot 10^4$
$[\text{PbTm}_2\text{Cl}_2]$	430	$0,1 \cdot 10^4$
SnCl_2 : TM = 1:1		
$[\text{SnClTM}]^+$	230,5	$0,23 \cdot 10^4$
$[\text{SnOHTMCl}]$	247,5	$1,5 \cdot 10^4$
$\text{Sn}(\text{OH})_2\text{TM}_2]$	305	$0,28 \cdot 10^4$
$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{ClTM}_2]^+$	324,5	$0,5 \cdot 10^4$
$[\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$	324,5	$0,5 \cdot 10^4$
$[\text{SnOHCl}]$	171,5	$0,225 \cdot 10^4$
SnCl_2 : TM = 1:3		
$[\text{SnClTM}]^+$	230,5	$0,6 \cdot 10^4$
$\text{Sn}(\text{OH})_2\text{TM}_2]$	305	$1,7 \cdot 10^4$
$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{ClTM}_2]^+$	324,5	$0,15 \cdot 10^4$
$[\text{SnTM}_2]^{2+}$	271	$0,2 \cdot 10^4$
$[\text{SnTM}_2\text{Cl}]^+$	306,5	$0,2 \cdot 10^4$

Таблица 5

Фазовый состав пленок сульфидов олова и свинца, полученных из растворов SnCl_2 — $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ и PbCl_2 — $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ при молярном соотношении компонентов 1:3 ($T = 360^\circ\text{C}$)

Пленки систем Sn — S		ASTM [5]
$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	
5,44	30	Sn_2S_3 5,5
3,33	75	SnO_2 3,34
3,07	55	Sn_2S_3 3,10
2,84	75	SnS 2,77
2,79	100	SnS 2,83
2,72	35	Sn_2S_3 2,72
2,63	45	SnO_2 2,64
1,98	25	SnS 1,99
1,92	25	SnS 1,88
1,86	35	SnS 1,87
1,79	25	SnS 1,78
1,73	20	SnS 1,72
1,57	20	SnS 1,56
Пленки систем Pb — S		ASTM [5]
$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	
3,43	100	PbS 3,43
2,98	80	PbS 2,97
2,10	30	PbS 2,10
1,80	20	PbS 1,78
1,71	15	PbS 1,79
1,49	40	PbS 1,46
1,21	50	PbS 1,21
1,14	40	PbS 1,14

Приведенные данные указывают на то, что пленки, осажденные из водных растворов $PbCl_2$ — N_2H_4CS , представляют собой гомогенную фазу PbS, тогда как пленки, полученные из растворов $SnCl_2$ — N_2H_4CS , гетерогенную фазу, представляющие собой соединения SnS, Sn_2S_3 и SnO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования, показывают, что процессы, протекающие на нагретой подложке, формируются уже в исходном растворе. Осаждению сульфида олова (II) через стадию образования тиомочевинного комплекса ме-

шает присутствие гидроксокомплексов. Содержание этих комплексов сказывается на присутствии в осаждаемых слоях оксидов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.
2. Батлер Д.М. Ионные равновесия. Л.: Химия. 1973. 446 с.
3. Бек М., Надопал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир. 1989. 413 с.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. М. Мир. Т.21969. с. 334.
5. ASTM. Powder Diffraction file Philadelphia, 1973.