

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ InCl_3 — ТИОКАРБАМИД НА ОСАЖДЕНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ СУЛЬФИДА ИНДИЯ

А. В. Сергеева, А. В. Наумов, В. Н. Семенов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 28.04.2008 г.

Аннотация. В работе представлены результаты расчета содержания различных комплексных форм в растворах InCl_3 в присутствии тиокарбамида. Проведено исследование элементного состава и оптических свойств слоев сульфида индия, образующихся на поверхности кремния и кварцевого стекла при осаждении методом пиролиза аэрозоля из этих растворов. Полученные данные говорят о том, что образование сульфида индия может происходить как за счет термодеструкции тиокарбамидных комплексов, так и за счет взаимодействия оксида индия с тиомочевинной при термическом разложении последней.

Ключевые слова: пиролиз аэрозоля, сульфид индия, тиомочевина

Abstract. The results of calculations indium complexes forms in thiourea solution are presence. Elemental composition and optical properties layers deposited on mono-Si and glass was studying. We conclude that indium sulphide layers may be formed by in thermal destruction thiourea complexes and by means of interaction between indium oxide and thiourea melt.

Key words: spray pyrolysis, indium sulphide, thiourea

ВВЕДЕНИЕ

При пиролизе аэрозоля раствора тиокарбамидных комплексов металлов основным механизмом образования сульфидного слоя является термодеструкция тиокарбамидных комплексов этих металлов. Это справедливо для металлов, образующих достаточно прочные комплексы с тиокарбамидом $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ (Thio), главным образом, переходных и *sp*-металлов, являющихся хорошими комплексообразователями. Тем не менее, ряд металлов образует с тиокарбамидом относительно малоустойчивые комплексы, и их ионы в растворе «охотнее» координируются с другими лигандами. Примером здесь может служить индий (III), для которого константы устойчивости некоторых ацидо- и, особенно, гидросокомплексов существенно превосходят константы устойчивости тиокарбамидных комплексов.

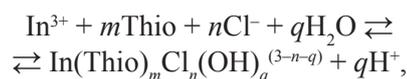
Равновесные концентрации различных комплексов определяются исходными концентрациями соли металла и тиокарбамида, а это, в свою очередь, влияет на состав пиролитически осаждаемого слоя. Поэтому целью данной работы было выяснение влияния состава раствора, содержащего хлорид индия (III) и тиокарбамид, на состав и свойства осаждаемых слоев сульфидов индия.

РАСЧЕТ МОЛЬНЫХ ДОЛЕЙ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ

В нашем расчете была выбрана наиболее полная модель ионных равновесий, учитывающая образование как смешанных хлоридно-тиокарбамидных комплексов индия, так и появляющихся за счет гидролиза смешанных гидросокомплексов. Поэтому все учтенные продукты комплексообразования имеют общий вид:

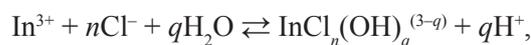


при максимальном координационном числе (по неводным лигандам) $\max(m+n+q) = 4$. Основным протолизом тиокарбамида пренебрегали. Таким образом, в водном растворе хлорида индия и тиокарбамида были рассчитаны следующие равновесия:



$$1 \leq m + n + q \leq 4.$$

Отдельно были рассчитаны равновесия в растворах хлорида индия, не содержащих тиокарбамида:



$$1 \leq n + q \leq 4.$$

Вычисления по такой системе равновесий, имеющие целью отыскание равновесных концен-

траций всех выписанных форм, сводится к решению системы, состоящей из:

а) уравнений сохранения (материального баланса) по каждому виду частиц (In^{3+} , Cl^- и Thio), входящих в состав комплексов:

$$C_{\text{In}^{3+}} = \sum_{m+n+q=0}^4 [\text{In}(\text{Thio})_m \text{Cl}_n (\text{OH})_q^{(3-n-q)}],$$

$$C_{\text{Cl}^-} = 3C_{\text{In}^{3+}} = [\text{Cl}^-] + \sum_{n=1}^4 \sum_{m+q=0}^{4-n} n[\text{In}(\text{Thio})_m \text{Cl}_n (\text{OH})_q^{(3-n-q)}],$$

$$C_{\text{Thio}} = [\text{Thio}] + \sum_{m=1}^4 \sum_{n+q=0}^{4-m} m[\text{In}(\text{Thio})_m \text{Cl}_n (\text{OH})_q^{(3-n-q)}],$$

где C_X — начальные («аналитические») концентрации, $[X]$ — равновесные концентрации различных форм. В качестве четвертого уравнения сохранения использован стехиометрический баланс зарядов:

$$K_w = \left([\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - \sum_{m+n+q=0}^4 (3-n-q)[\text{In}(\text{Thio})_m \text{Cl}_n (\text{OH})_q^{(3-n-q)}] \right) [\text{OH}^-],$$

где K_w — ионное произведение воды. Таким же образом поступали при расчете гидролиза и комплексообразования в растворах InCl_3 ;

б) уравнений законов действующих масс, выражающих полные константы устойчивости:

$$\beta_{mnq} = \frac{[\text{In}(\text{Thio})_m \text{Cl}_n (\text{OH})_q^{(3-n-q)}]}{[\text{In}^{3+}] [\text{Thio}]^m [\text{Cl}^-]^n [\text{OH}^-]^q},$$

$$0 \leq m + n + q \leq 4.$$

Константы устойчивости однородных комплексов β_{m00} , β_{0n0} и β_{00q} и некоторые константы смешанных β_{mn0} были взяты из работ [1, 2] и справочника [3]; недостающие константы смешанных комплексов были рассчитаны по «статистическому» методу Маркуса (Y. Marcus, 1969) [4, 5]:

$$\beta_{mnq} = \frac{N!}{m!n!q!} \left(\beta_{N00}^m \beta_{0N0}^n \beta_{00N}^q \right)^{\frac{1}{N}},$$

где $N = m + n + q$ — координационное число рассчитываемой формы.

Окончательно вычисленными величинами явились молярные доли комплексных форм индия

$$\alpha_{mnq}(C_{\text{In}^{3+}}, C_{\text{Thio}}) = \frac{[\text{In}(\text{Thio})_m \text{Cl}_n (\text{OH})_q^{(3-n-q)}]}{C_{\text{In}^{3+}}},$$

$$0 \leq m + n + q \leq 4,$$

а также равновесные концентрации $[\text{Thio}]$, $[\text{Cl}^-]$ и pH

как функции начальных концентраций соли металла и тиокарбамида. Решение системы уравнений выполнено методом сопряженных градиентов с помощью готовых алгоритмов MathCAD 2000i. Основные результаты даны на рис. 1—3 и в табл. 1.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ

Методика получения пленок заключается в распылении совместного раствора хлорида индия и тиокарбамида на нагретую подложку. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния ориентации $\langle 100 \rangle$ марки 100 ЭКЭФ-20 8а $\langle 100 \rangle$ —500, а также пластины оптического кварцевого стекла. Концентрация растворов для напыления — 0,03 моль/л InCl_3 при переменном молярном отношении $C_{\text{InCl}_3} : C_{\text{Thio}}$. Температура подложек составляла 500 °С и контролировалась с помощью терморегулятора ТРМ-101 (ИС), управляющего плоской печью резистивного нагрева, с точностью $\pm 0,1$ °С. Время напыления образца при плотности потока распыляемого раствора $0,2 \cdot 10^{-8}$ л/мм²·с составляло 10 мин.

Элементный состав осажденных слоев был определен с помощью сканирующего электронно-

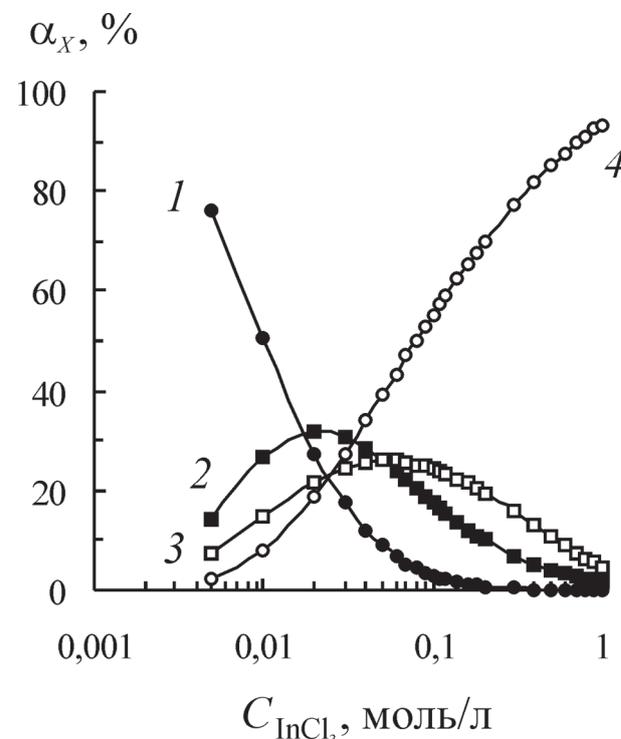


Рис. 1. Расчетные доли форм индия в растворах InCl_3 : 1 — сумма гидросокомплексов $\text{In}(\text{OH})_q^{(3-q)}$; 2 — доля несвязанного In^{3+} ; 3 — сумма смешанных комплексов $\text{InCl}_n(\text{OH})_q^{(3-n-q)}$; 4 — сумма хлоридных комплексов $\text{InCl}_n^{(3-n)}$. Все точки — вычисленные значения

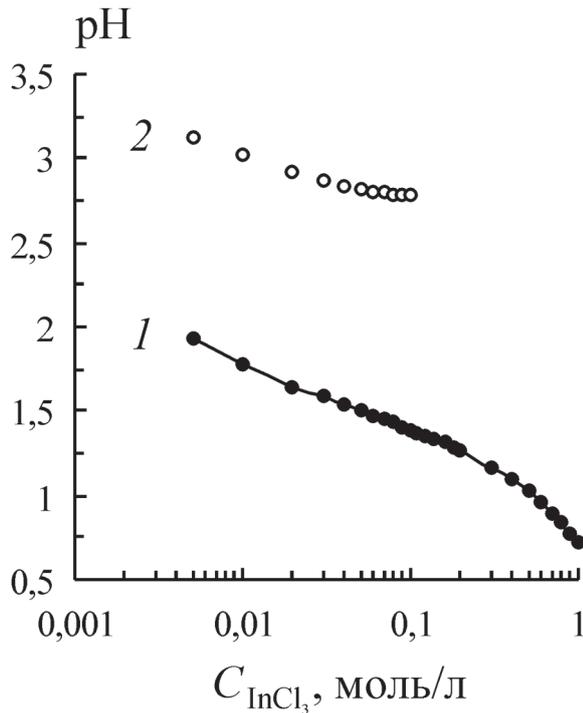


Рис. 2. Расчетная зависимость pH растворов $InCl_3$ от концентрации: 1 — вычисление с учетом смешанных комплексов; 2 — без учета смешанных комплексов. Все точки — вычисленные значения

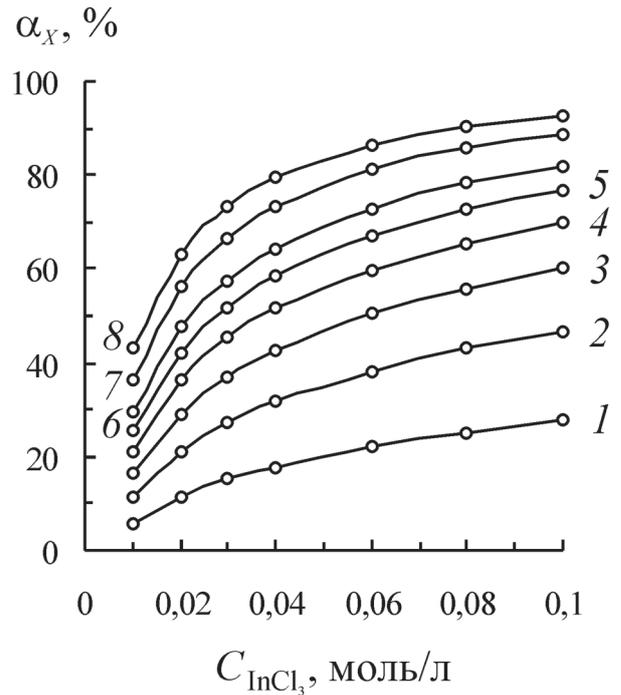


Рис. 3. Расчетные доли всех тиокарбамидных комплексов индия (суммы $In(Thio)_mCl_n(OH)_q^{(3-n-q)}$) при молярных отношениях $C_{Thio}/C_{In^{3+}}$: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4; 5 — 5; 6 — 6; 7 — 8; 8 — 10. Точки — вычисленные значения

Таблица 1

Молярные доли комплексных форм в растворах $InCl_3$ — Thio при концентрации хлорида индия $C_{In^{3+}} = 0,03$ моль/л

$C_{In^{3+}} : C_{Thio}$	$\alpha_{In^{3+}}, \%$	$\sum_{n+q=1}^4 \alpha_{0nq}, \%$ (хлоридн. и гидроксидн.)	$\sum_{m=1}^4 \sum_{n+q=0}^{4-m} \alpha_{mnq}, \%$ (все тиокарбамидные)	pH
1 : 1	28,71	55,98	15,31	1,53
1 : 2	21,41	51,41	27,18	1,60
1 : 3	18,12	44,83	37,05	1,61
1 : 4	15,46	39,36	45,19	1,61
1 : 5	13,28	34,77	51,95	1,62
1 : 6	11,47	30,89	57,64	1,63
1 : 8	8,69	24,75	66,55	1,64
1 : 10	6,69	20,19	73,14	1,66

го микроскопа JSM-6380 LV методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Предшествующие исследования [6], включавшие рентгенофазовый анализ, показали, что в описанных условиях осаждается кубическая ($m3m$) фаза сульфида с составом, приближающимся к In_2S_3 . Поэтому

непосредственно определенный элементный состав позволил оценить долю сульфида, образующегося на подложке при различных молярных отношениях $InCl_3$ к Thio (табл. 2). Хотя подобный подсчет, опирающийся на стехиометрию In_2S_3 , не может быть точным, он позволяет судить качественно о

Таблица 2
Состав слоев (по ЛРСА), осажденных из растворов $InCl_3$ — Thio на моно-Si

$C_{In^{3+}} : C_{Thio}$	ат. % S	ат. % In	мол. % In_2S_3
1 : 1	13,82	86,18	10,7
1 : 2	18,35	81,65	15,0
1 : 3	59,02	40,98	96,0
1 : 4	58,15	41,85	92,6
1 : 5	58,33	41,67	93,3

составе пленки и степени образования основного продукта пиролиза.

Эти исследования дублировались измерением оптической ширины запрещенной зоны пленок, осажденных в тождественных условиях на кварцевом стекле. Для этого спектры пропускания слоев были сняты на спектрофотометре СФ-2000-02 в области 200—1000 нм. Ширину запрещенной зоны E_g определяли линеаризацией края поглощения в предположении непрямого разрешенного перехода для сульфида индия. В этом случае край поглощения описывается зависимостью

$$hv \cdot \alpha(hv) = \alpha_0(hv - E_g)^2,$$

где α — показатель поглощения; α_0 — постоянная.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексообразование в растворах хлорида индия (без добавок тиокарбамида) с ионами Cl^- и OH^- , имеющее характер гидролиза, приводит к довольно быстрому нарастанию доли хлоридных комплексов $InCl_n^{(3-n)}$, которые преобладают, начиная уже с концентрации ок. 0,03 моль/л (рис. 1). При концентрации 1 моль/л и, очевидно, выше практически весь индий связан в хлоридных формах. Смешанные комплексы ни где не доминируют, хотя их доля и достигает 26 % при 0,06 моль/л. Содержа-

Таблица 3
Оптическая ширина запрещенной зоны пленок, осажденных из растворов $InCl_3$ — Thio на кварцевые подложки

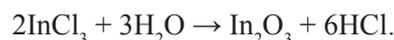
$C_{In^{3+}} : C_{Thio}$	1 : 0	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
E_g , эВ	2,79	2,63 2,25	2,28	2,29	2,28	2,17

жание несвязанного In^{3+} также имеет максимум и в предельном разбавлении должно стремиться к нулю. Последнее характерно для как раз для реакций гидролиза.

Собственная реакция раствора сильно кислая (рис. 2), а ионное произведение $[In^{3+}][OH^-]^3 \sim 10^{-40}$ на несколько порядков ниже произведения растворимости ($1,2 \cdot 10^{-37}$ [3]). Любопытно отметить, что аналогичный расчет, выполненный без учета образования смешанных комплексов, давал значения ионных произведений $[In^{3+}][OH^-]^3 \sim 10^{-36}$ и $[In(OH)^{2+}][OH^-]^2 \sim 10^{-26}$, что означало бы выделение твердой фазы гидроксида. В этом примере видна роль смешанных соединений, появление которых и в относительно небольших количествах приводит к усилению гидролиза (о чем можно судить по значениям pH) и в то же время предотвращает осаждение гидроксида.

Равновесный состав растворов $InCl_3$ —Thio рассчитан в области концентраций хлорида от 0,05 до 0,10 моль/л. На рис. 3 показаны общие доли тиокарбамидных комплексов в зависимости от концентрации C_{InCl_3} при некоторых фиксированных отношениях $C_{InCl_3} : C_{Thio}$. Как видно из этого рис. и табл. 1, доля комплексов, содержащих тиомочевину, в растворе относительно невелика. Большая устойчивость хлоридных и гидроксокомплексов приводит к тому, что смешанные соединения $InCl_n(OH)_q^{(3-n-q)}$ явно доминируют над тиомочевинными при небольшом избытке тиомочевины. При увеличении C_{Thio} доля индия, связанного тиокарбамидом, что естественно, увеличивается, а хлоридно-гидроксидные комплексы постепенно разрушаются, хотя их доля и остается ок. 20 % даже при десятикратном избытке Thio. Доля «свободного» (незакомплексованного) индия $\alpha_{In^{3+}} \equiv \alpha_{000}$ убывает, оставаясь на уровне нескольких процентов даже при высоких концентрациях.

При разложении такого раствора в условиях пиролиза аэрозоля должен был бы образовываться в известной степени оксид индия по реакции типа необратимого гидролиза:



Однако, начиная с 3-кратного избытка тиомочевины на поверхности кремния формируется только сульфид индия (табл. 2). На стеклянных подложках сульфид индия образуется уже при двукратном избытке тиокарбамида. Это видно из данных по ширине запрещенной зоны, приведенных в табл. 3. Если при соотношении $C_{In^{3+}} : C_{Thio} = 1 : 1$ на стеклянных подложках формируется смесь

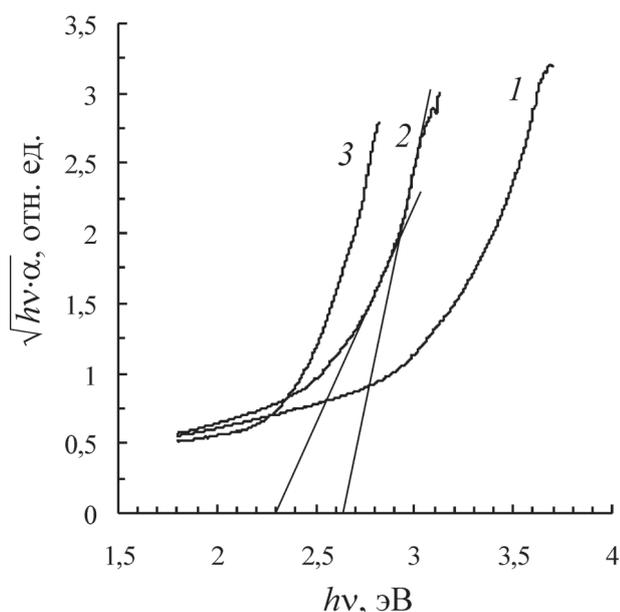
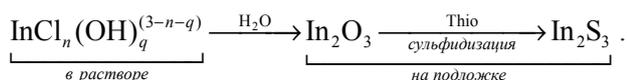


Рис. 4. Спектры поглощения пленок, осажденных из растворов хлорида индия (0,03 моль/л) с тиокарбамидом при молярных отношениях $C_{\text{Thio}}/C_{\text{In}^{3+}}$: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 4

сульфида и оксида индия, имеющих разные значения E_g ¹ и дающих два участка на краю поглощения (рис. 4), то при большем содержании сульфидирующего агента сульфид индия становится, по-видимому, основным продуктом пиролиза. Следует, правда, заметить, что при молярном отношении 1 : 1 имеется и общий стехиометрический недостаток серы по сравнению с индием.

Осаждение сульфида индия при невысоком содержании тиокарбамидных комплексов в распыляемом растворе заставляет считать возможным иной механизм формирования слоев In_2S_3 , нежели термодеструкция тиокарбамидных комплексов, уже существующих в растворе. Можно предположить, что на первом этапе происходит разложение галогенидно-гидроксидных комплексов с образованием оксида индия. Последний, взаимодействуя с тиомочевинной при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$, превращается в сульфид:



В литературе, например, отмечено [8], что расплав тиомочевинны используется в качестве сульфидизирующего агента для превращения оксидов редкоземельных элементов в сульфиды.

¹ Оксид индия (кубическая фаза In_2O_3) имеет $E_g = 2,8$ эВ по [7].

Если подобный механизм возможен и в условиях пиролиза аэрозоля, то осаждение слоя сульфида индия на кремнии [6] получает следующее объяснение. На поверхности *моно*-Si первоначально осаждается оксид индия, имеющий лучшую адгезию за счет взаимодействия с неупорядоченным слоем естественного оксида Si/SiO_2 . Тем самым допускается формирование переходного слоя, на основе которого на следующей стадии происходит рост оксидной фазы и ее сульфидизация избытком тиокарбамида. Этот процесс следует считать параллельным непосредственной термодеструкции тиокарбамидных комплексов и играющим главную роль именно в закреплении сульфидной пленки с кремниевой подложкой.

Обратим внимание, что осаждение, например, сульфида кадмия на Si в совершенно аналогичных условиях не происходит или происходит весьма медленно [9]. Столь явные различия отношения пиролитических пленок CdS и In_2S_3 к кремнию можно объяснить в свете этих данных почти полной закомплексованностью Cd^{2+} , связанного именно в тиокарбамидные комплексы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шека И.А., Шека З.А. Галогениды индия и их координационные соединения. Киев: «Наукова думка», 1981. 300 с.
2. Головнев Н.Н., Примаков А.С., Головнева И.И. Образование тиомочевинных комплексов индия (III) в водном растворе // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40, № 6. С. 973—975.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
4. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. школа, 1985. 455 с.
5. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 359 с.
6. Сергеева А.В., Наумов А.В., Семенов В.Н. и др. Фазовый состав и микроструктура пленок In_3S_4 и CuInS_2 , осажденных на кремнии методом пиролиза аэрозоля // Неорган. материалы. 2007. Т. 43, № 10. С. 1170—1174.
7. Физические величины: справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
8. Маликова И.В., Слепышева О.А., Новожилов А.Л. Взаимодействие оксида иттрия с тиомочевинно-тиосульфатным расплавом // Тезисы IV Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск-Ставрополь: СевКавГТУ. 2004. 492 с.
9. Наумов А.В., Семенов В.Н. Рост пленок сульфида кадмия из тиомочевинных комплексов на различных подложках // Поверхность. 2002. № 2. С. 72—74.

Сергеева Анастасия Валерьевна — аспирант кафедры общей химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-404

Sergeeva Anastasia V. — PhD student, general chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-404

Наумов Александр Владимирович — доцент кафедры общей химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-404

Naumov Aleksander V. — assistant professor, general chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-404

Семенов Виктор Николаевич — профессор кафедры общей химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-404

Semenov Victor N. — professor, general chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-404