

ФОРМИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $PbCl_2 - N_2H_4CS$

В. Н. Семенов¹, Н. М. Овечкина², В. В. Волков³

¹ Воронежский государственный университет

² Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко

³ Военный авиационный университет

Поступила в редакцию 21.07.10 г.

Аннотация. На основании построенных в трехмерном пространстве диаграмм для системы «хлорид свинца — тиомочевина» показано доминирование определенных комплексных форм при одновременном изменении аналитических концентраций тиомочевина и хлорида свинца, а также сопоставлена устойчивость образующихся в водном растворе координационных соединений.

Ключевые слова: распределительные диаграммы, тиомочевина, хлорид свинца, комплексобразование.

Abstract. The dominance of the certain complex forms during the changes in analytical concentrations of thiourea and lead chloride has been proved on the basis of built in a three dimensional space diagrams for the system «lead chloride — thiourea», and the stability of coordination compounds formed in aqueous solution is compared.

Keywords: distribution diagrams, thiourea, lead chloride, complexation.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы требования новой техники к полупроводниковым материалам значительно возросли. Для их удовлетворения стало необходимым существенно повысить параметры применяемых в настоящее время полупроводников, а для решения ряда задач — предложить новые материалы. Все более расширяется область применения тонкопленочных материалов, в частности, сульфидов металлов, практическая ценность которых обусловлена рядом важных полупроводниковых свойств.

Одним из быстроразвивающихся направлений химии твердого тела является тонкопленочная технология. В последнее время для осаждения пленок сульфидов металлов используются методы, основанные на химических процессах. К этим методам относят и, занимающий в последнее время все лучшие позиции, метод распыления растворов на нагретую подложку, основанный на термической деструкции комплексных соединений. Перспективность практического применения этого способа заключается в простоте получения различных полупроводниковых материалов, смешанных слоев на их основе, введения активных примесей и создания тонкослойных композиций в одном технологическом режиме, что дает возможность осаждения пленок сульфидов свинца с за-

данными свойствами и значительно расширить диапазон применения этих материалов.

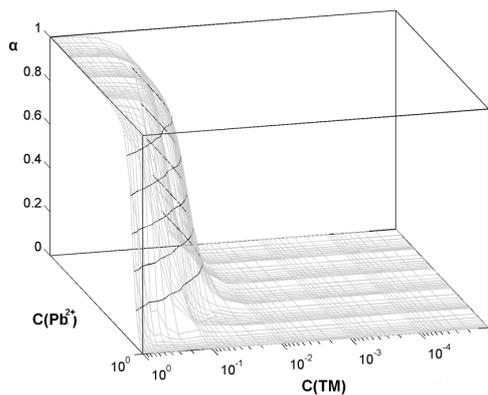
Целью данной работы являлось изучение процесса комплексобразования в водных растворах хлорида свинца и тиомочевина и определение области доминирования тиомочевинных комплексов свинца, используемых для осаждения полупроводниковых пленок PbS .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

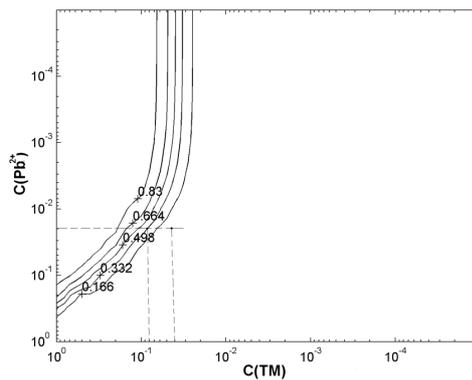
На основании приведенных ранее распределительных диаграмм [1], позволяющих сделать вывод о необходимости использования избытка тиомочевина (ТМ) в распыляемом растворе, были построены диаграммы в трехмерном пространстве. На их основе рассчитаны сечения, представляющие зависимости долей различных комплексных форм от исходных концентраций CTM и CPb^{2+} . Для построения таких диаграмм использовали метод итераций (метод Ньютона-Рафсона). Программа расчета представлена в работе [2]. Таким образом были построены диаграммы для всех существующих в водном растворе $PbCl_2 - N_2H_4CS$ 15 комплексных форм. В нашей работе в качестве иллюстрации представлены диаграммы и их сечения для четырех координационных соединений (рис. 1—4).

Такие диаграммы наиболее наглядны, так как дают информацию о доминировании определенных комплексных форм при одновременном изменении

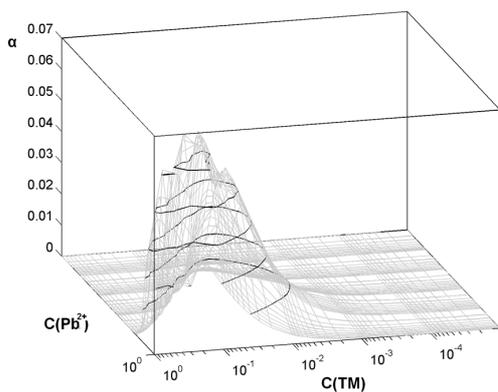
Формирование координационных соединений в водных растворах $PbCl_2 - N_2H_4CS$



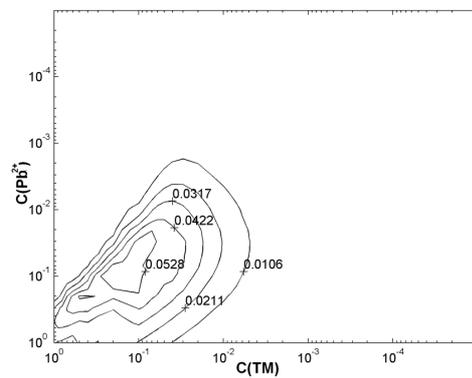
1a



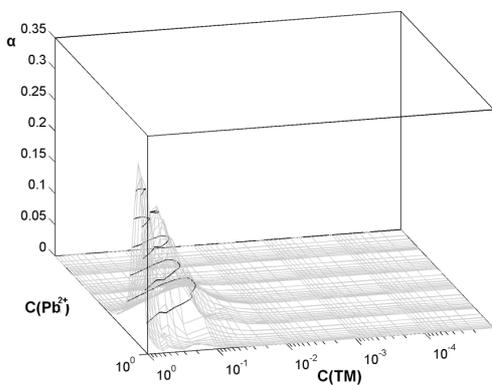
1б



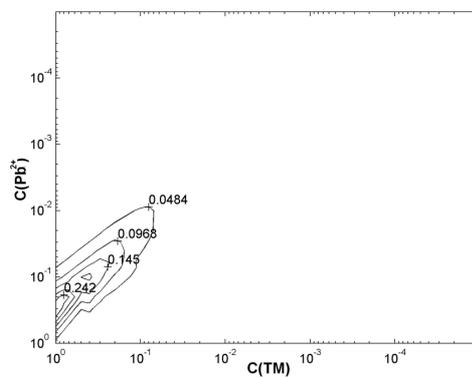
2a



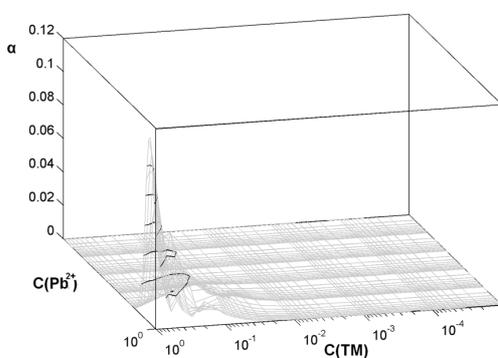
2б



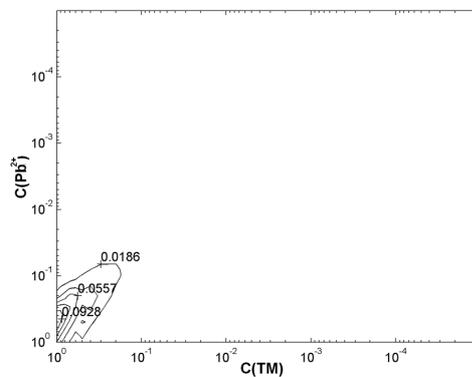
3a



3б



4a



4б

Рис. 1—4a. Трехмерные распределительные диаграммы для комплексов: $PbTM_4^{2+}$ (1a), $PbTMCl^+$ (2a), $PbTM_3Cl^+$ (3a), $PbTM_2Cl_2$ (4a)

Рис. 1—4б. Сечения линий равных долей для комплексов: $PbTM_4^{2+}$ (1б), $PbTMCl^+$ (2б), $PbTM_3Cl^+$ (3б), $PbTM_2Cl_2$ (4б)

Доли комплексных форм, преобладающих в определенном концентрационном интервале, в системе $PbCl_2 - N_2H_4CS$

Комплексная форма	Максимальная доля комплексов в растворе	Концентрационные интервалы существования максимальных долей комплексов, моль/л	
		C_{TM}	$C_{Pb^{2+}}$
$Pb(H_2O)_n^{2+}$	1,00	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$
$PbTM^{2+}$	0,08	$2 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$
$PbTM_2^{2+}$	0,025	$3 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$
$PbTM_3^{2+}$	0,06	$4 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-3}$
$PbTM_4^{2+}$	1,00	$8 \cdot 10^{-2} - 1$	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-1}$
$PbCl^+$	0,6	$1 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$
$PbCl_2$	0,6	$1 \cdot 10^{-5} - 1$	$5 \cdot 10^{-1} - 1$
$PbCl_3^-$	0,13	$7 \cdot 10^{-1} - 1$	$8 \cdot 10^{-1} - 1$
$PbCl_4^{2-}$	0,01	$9 \cdot 10^{-1} - 1$	$6 \cdot 10^{-1} - 7 \cdot 10^{-1}$
$PbTMCl^+$	0,07	$6 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$
$PbTMCl_2$	0,08	$7 \cdot 10^{-1} - 1$	$4 \cdot 10^{-1} - 1$
$PbTMCl_3^-$	0,04	$9 \cdot 10^{-1} - 1$	$6 \cdot 10^{-1} - 1$
$PbTM_2Cl^+$	0,04	$2 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$
$PbTM_3Cl^+$	0,3	$7 \cdot 10^{-1} - 1$	$2 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-1}$
$PbTM_2Cl_2$	0,1	$9 \cdot 10^{-1} - 1$	$4 \cdot 10^{-1} - 7 \cdot 10^{-1}$

аналитических концентраций тиомочевин и хлорида свинца. Использование исходных концентраций, а не равновесных, дает возможность реально оценить процесс комплексообразования.

Анализируя полученные для всех комплексных частиц диаграммы в трехмерном пространстве и построенные на их основе сечения, были найдены концентрационные области существования максимальных долей всех координационных соединений. Эти данные представлены в табл. 1.

Как видно из приведенных в таблице результатов, в водном растворе $PbCl_2 - N_2H_4CS$ в определенных концентрационных интервалах доминируют комплексы: $Pb(H_2O)_n^{2+}$, $PbTM_4^{2+}$, $PbCl^+$, $PbCl_2$ и $PbTM_3Cl^+$. Их доли составляют более 0,3. Из тиомочевинных комплексов, помимо указанных выше, сравнительно устойчивы ионы $PbTM^{2+}$, $PbTM_3^{2+}$, $PbTMCl^+$, $PbTMCl_2$, $PbTM_2Cl_2$. Доля их присутствия в растворе превышает 0,05. Из этих комплексных

форм наибольшей долей (0,1) обладает смешанное координационное соединение $[PbTM_2Cl_2]$ (рис. 4).

Следует отметить, что предельная растворимая концентрация хлорида свинца составляет 0,02 моль/л и поэтому не все приведенные комплексные формы в табл. 1 можно рассматривать как прекурсоры в процессе осаждения сульфида свинца. Поэтому, в табл. 2 приведены доли реально образующихся комплексных ионов от концентрации тиомочевин при постоянной концентрации хлорида свинца 0,02 моль/л. Расчет проведен на основе построенных диаграмм (в качестве примера представлены рис. 1—3).

Координационные соединения $PbTMCl_2$, $PbTMCl_3^-$ и $PbTM_2Cl_2$ при исходной концентрации $C_{Pb^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л практически не образуются. Особенно наглядно это проявляется на рис. 4.

Как видно из приведенных данных в табл. 2, суммарная доля тиомочевинных комплексов, яв-

Образование тиомочевинных комплексов в зависимости от концентрации тиомочевины

C_{TM}	Доли комплексов						
	$PbTM_4^{2+}$	$PbTM_3^{2+}$	$PbTM_2^{2+}$	$PbTM^{2+}$	$PbTMCl^+$	$PbTM_2Cl^+$	$PbTM_3Cl^+$
0,02	0,12	0,0001	0,003	0,03	0,04	0,007	0,001
0,04	0,14	0,01	0,007	0,04	0,04	0,01	0,001
0,06	0,17	0,02	0,01	0,04	0,045	0,02	0,04
0,08	0,33	0,03	0,01	0,02	0,05	0,02	0,05
0,1	0,5	0,04	0,01	0,03	0,04	0,02	0,07

ляющихся поставщиком сульфида свинца, для двукратного избытка N_2H_4CS составляет 0,25; для четырехкратного — 0,5; для пятикратного — 0,7. Таким образом, увеличение концентрации ТМ приводит к значительному возрастанию доли тиомочевинных координационных соединений, а следовательно, к большей устойчивости этих комплексных форм.

Процесс осаждения сульфида свинца протекает через стадию образования тиомочевинных координационных соединений. В результате формирования комплекса образуется ковалентная связь Pb-S, которая сохраняется при термодеструкции комплекса. Результаты рентгенофазового анализа [3] указывают на осаждение гомогенной фазы PbS из тиомочевинных комплексов.

Капли аэрозоля раствора координационных соединений попадают на нагретую подложку и в результате быстрого испарения растворителя, концентрация раствора резко возрастает. Этот процесс сложно интерпретировать на приведенных ниже диаграммах. Хотя по трехмерным диаграммам, (рис. 1—4), можно оценить состав комплексов в концентрированных растворах, составив ряд устойчивости по областям доминирования образующихся комплексов. Для однородных комплексов устойчивость увеличивается в ряду $PbTM_2^{2+} < PbTM_3^{2+} < PbTM^{2+} < PbTM_4^{2+}$. Для смешанных комплексов устойчивость возрастает в ряду $PbTM_2Cl^+ < PbTMCl^+ < PbTM_3Cl^+$ (табл. 1). В то же время распределительные диаграммы показывают, что область доминирования ацидо- и аквакомплексов также велика и равна 0,6 для комплексов $PbCl^+$, $PbCl_2$ и 1,0 для $Pb(H_2O)_n^{2+}$ (табл. 1).

Для подтверждения теоретически рассчитанных диаграмм нами был проведен ряд экспериментальных исследований. Элементный анализ пленок

PbS, полученных из составов $C(PbCl_2) : C(TM) = 0,02 : 0,04$ и $0,02 : 0,08$ показал, что слои полученные из растворов с преобладанием ацидо-комплекса $PbCl^+$ содержат в своем составе на 1 ат. % Pb : 2,3 ат. % Cl и 0,66 ат. % S (табл. 3). Таким образом получают пленки сульфида свинца с недостатком ионов серы против стехиометрического состава, а образующиеся вакансии ионов серы занимают ионы хлора. Это является следствием того, что распыляемый раствор содержит довольно большое количество хлоридных комплексов. Слои PbS, осажденные из растворов $PbCl_2 - N_2H_4CS$ с четырехкратным избытком тиомочевины, формируются с избытком ионов серы 1,02 ат. % и довольно малым количеством ионов хлора 0,2 ат. %. Измерение термоэдс этих пленок дало значение $+350 \text{ МкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, что соответствует литературным данным [2] и указывает p-тип проводимости, обусловленный избытком ионов серы против стехиометрии [4]. Указанные выше факты обусловлены тем, что слои PbS были получены из растворов с преобладанием комплекса $PbTM_4^{2+}$.

Таблица 3

Элементный анализ пленок PbS, полученных из водных растворов $PbCl_2 - N_2H_4CS$ с различным молярным соотношением компонентов при температуре подложки 350 °C

$C_{Pb^{2+}} : C_{TM}$, моль/л	Элемент, ат. %			Содержание элемента на 1ат. Pb	
	Pb	S	Cl	S	Cl
0,02:0,04	5,83	3,82	13,64	0,66	2,30
0,02:0,08	24,91	25,29	1,92	1,02	0,20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенные с помощью термодинамического расчета распределительные диаграммы для системы «хлорид свинца — тиомочевина» показывают, что при малых концентрациях тиомочевины в растворе доминируют ацидо- и аквакомплексы, а с увеличением концентрации тиомочевины в растворе доминируют однородные тиомочевинные координационные соединения. Образование смешанных комплексов происходит в незначительных количествах в более концентрированных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов В. Н. Распределительные диаграммы комплексных форм в водном растворе «PbCl₂ —

N₂H₄CS» / В. Н. Семенов, Н. М. Овечкина, В. В. Волков // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. — 2009. — № 2. — С. 59—63.

2. Воинцев А. В. Компьютерный расчет распределительных диаграмм тиомочевинных комплексов кадмия / А. В. Воинцев, Н. В. Власенко, В. Н. Семенов // В кн.: Материалы XXVII научной конференции факультета физико-математических и естественных наук университета дружбы народов. М. РУДН — 1991. — С. 202.

3. Семенов В. Н. Влияние гидроксокомплексов на процесс осаждения и фазовый состав пленок SnS и PbS / В. Н. Семенов, Н. М. Овечкина, Д. А. Ховив // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. — 2007. — № 2. — С. 50—55.

4. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. Порецкая и др. — М.: Наука, 1975. — С. 220.

Семенов Виктор Николаевич — профессор Воронежского государственного университета, декан химического факультета; e-mail: office@chem.vsu.ru, тел.: (4732) 208404, факс: (4732) 208797

Semenov Viktor Nikolaevich — professor of Voronezh State University, dekan of chemical department; e-mail: office@chem.vsu.ru, tel.: (4732) 208404, fax: (4732) 208797

Овечкина Надежда Митрофановна — ассистент Воронежской государственной медицинской академии им. Н. Н. Бурденко; e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru, тел.: (906) 5836858

Ovechkina Nadezhda Mitrofanovna — assistant of Voronezh State Medical Academy after N. N. Burdenko; e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru, tel.: (906) 5836858

Волков Виталий Витальевич — доцент Воронежского военного авиационного университета; e-mail: katfac@yandex.ru, тел.: (4732) 231676

Volkov Vitaliy Vitalievich — assistant professor of Voronezh military aircraft University; e-mail: katfac@yandex.ru, tel.: (4732) 231676