

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ПЛЕНОК SnS И SnS₂

© 2009 Н. М. Овечкина¹, В. Н. Семенов², А. Н. Лукин²

¹ Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая 10, 394000 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 22.06.2009 г.

Аннотация. Рассмотрено влияние процесса комплексообразования в водных растворах SnCl₂ — N₂H₄CS и SnCl₄ — N₂H₄CS на состав осаждаемых из этих растворов полупроводниковых пленок SnS и SnS₂. Показано, что присутствие ацидо- и гидроксокомплексов сказывается на включении оксидных фаз в осаждаемые тонкопленочные структуры.

Ключевые слова: тиомочевина, комплексообразование, осаждение, пленки, хлорид олова.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых тонкопленочных полупроводниковых структур с различной шириной запрещенной зоны позволяет расширить круг функциональных материалов для видимого и ближнего ИК диапазона спектра. Особое место занимают тонкие слои SnS и SnS₂. Они находят широкое применение в оптоэлектронике. Поиск и разработка новых методов синтеза тонких пленок сульфидов металлов — одна из актуальных задач современного материаловедения. Вследствие этого важной является разработка условий получения этих тонкопленочных слоев методом распыления растворов тиомочевинных комплексов на нагретую подложку.

Целью данной работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах солей олова и тиомочевины и влияние различных комплексных форм на процесс осаждения и фазовый состав пленок сульфидов олова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения процессов комплексообразования в водных растворах SnCl₂-N₂H₄CS и SnCl₄-N₂H₄CS применяли методы масс-спектропии, ИК спектроскопии, элементного анализа и измерялись оптические свойства.

Масс-спектропия основана на разрушении комплекса под действием электронного удара и регистрации массы образующихся осколков. В нашей работе масс-спектры снимались на приборе LKB 9000 с вводом вещества в ионный источник, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

Для снятия ИК спектров использовали метод осаждения из растворов. Комплекс выделялся путем испарения растворителя. Спектроскопическое исследование проводилось методом нарушенного полного внутреннего отражения. ИК спектры регистрировались на ИК спектрометре VERTEX-70.

Элементный состав образцов изучали с помощью локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА). Анализ количественного состава основан на измерении соотношения интенсивностей рентгеновских линий, испускаемых образцом, и эталоном известного состава. В качестве эталонного образца использовался кобальт.

Спектры пропускания слоев были сняты на спектрофотометре СФ-2000-02 в области 400—1100 нм. Напыление сульфидов для съемки спектров поглощения проводилось на кварцевых подложках. В качестве эталона использовали чистую кварцевую подложку. Образец закреплялся так, чтобы исключить не только пропускание подложки, но и отражение границы «кварц-воздух».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все соли олова, как правило, склонны к процессу гидролиза. Негидролизованые соли можно получить только в неводных растворах или сильнокислых средах [1]. Дихлорид олова подвергается гидролизу в меньшей степени, чем тетрагидрохлорид олова, так как основные свойства у олова (II) выражены сильнее, чем у олова (IV). Олово, будучи элементом — металлом, образует координационные соединения различной устойчивости со всеми моно- и полидентантными лигандами, содержащи-

ми донорные атомы кислорода, азота, серы, фосфора и др. [1].

Комплексные соединения олова (IV) более устойчивы, чем комплексные соединения олова (II), благодаря сильному электростатическому взаимодействию с лигандами и эффекту дополнительной поляризации. Следует отметить, что в комплексных соединениях олова (IV) возможна реализация высоких значений координационных чисел, равных 6 и 7 [1]. Поэтому были исследованы процессы комплексообразования в водных растворах SnCl₂ и SnCl₄ при добавлении тиомочевины и хлороводородной кислоты. Избыток этих компонентов, с одной стороны, приводит к подавлению гидролиза исходных солей, с другой стороны, обуславливает формирование тиомочевинных координационных соединений, являющихся промежуточным звеном в процессе осаждения пленок SnS и SnS₂.

Данные масс-спектрологии показывают, что в водных растворах SnCl₂-N₂H₄CS при двукратном избытке тиомочевины (ТМ) доминируют следующие комплексные формы: Cl⁻ (35), N₂H₄C²⁺ (44), N₂H₄CS (76), Sn²⁺ (119), SnH₂O²⁺ (137), Sn(OH)₂ (153), Sn(H₂O)₂²⁺ (155), SnTM²⁺ (195), Sn(H₂O)₂Cl₂ (226), SnOHTMCl (247), Sn(H₂O)TM₂²⁺ (289), Sn(OH)₂TMCl₂²⁻ (300), SnTM₂ClOH (321). Наибольшей интенсивностью обладают пики при 35, 44 и 76. Также сравнительно большая интенсивность при 137, 155, 226, 247 и 321.

Процесс фрагментации связан с разрывом связей в частице, в результате чего образуются фрагменты меньшей массы (Sn ... Cl, N₂H₄ ... C ... S ... Sn). Разрыв связи в последнем фрагменте связан с ослаблением взаимодействия углерода с серой за счет координации тиомочевины через атом серы с Sn⁺².

В системе SnCl₂-N₂H₄CS при четырехкратном избытке ТМ в растворе присутствуют следующие комплексы: Cl⁻ (35), N₂H₄C²⁺ (44), N₂H₄CS (76), Sn(H₂O)₂²⁺ (155), SnTM²⁺ (195), Sn(OH)₂Cl₂²⁻ (224), Sn(H₂O)₂Cl₂ (226), SnTMCl⁺ (231), SnH₂OTMCl⁺ (248), Sn(OH)₂TMCl₂²⁻ (300), SnOHTMCl (321), SnTM₂Cl₂ (342), SnTM₃²⁺ (347). Наиболее интенсивны пики при 35, 44, 76, а также для комплексных форм Sn(H₂O)₂Cl₂, SnTM₂Cl₂ и SnOHTM₂Cl. Как видно из этих приведенных данных, при четырехкратном избытке ТМ образуется больше комплексных ионов, в состав которых входят молекулы тиомочевины. Причем, начинают формироваться однородные тиомочевинные комплексы, а также смешанные координационные соединения SnTMCl⁺ и SnTM₂Cl₂.

Рассматривая процессы комплексообразования в водных растворах SnCl₄-N₂H₄CS при четырехкратном избытке тиомочевины, были обнаружены следующие фрагменты: Cl⁻ (35), N₂H₄C²⁺ (44), N₂H₄CS (76), Sn⁴⁺ (119), Sn(OH)₂²⁺ (153), Sn(H₂O)₂⁴⁺ (155), SnOHCl²⁺ (171), SnTM⁴⁺ (195), Sn(OH)₅⁻ (204), Sn(OH)₂Cl₂ (224), Sn(H₂O)₂Cl₂²⁺ (226), Sn(OH)₃Cl₂⁻ (241), Sn(OH)₂Cl₃⁻ (258), Sn(OH)TM₂³⁺ (286), Sn(OH)₄TMCl⁻ (298), SnTM₂Cl³⁺ (307), SnOHTMCl₃ (319). Самый интенсивный пик для Cl⁻, на втором месте по интенсивности комплексы: N₂H₄CS, Sn⁴⁺, Sn(H₂O)₂⁴⁺, Sn(OH)₂Cl₂, Sn(H₂O)₂Cl₂²⁺, на третьем — Sn(OH)₂²⁺, SnTM₂Cl³⁺.

В этом случае образуются однородные гидроксокомплексы, а также смешанные комплексные соединения, во внутреннюю сферу которых входят гидроксид-ионы. Только две комплексные формы не содержат группы H₂O и OH⁻: SnTM⁴⁺ и SnTM₂Cl³⁺. Это показывает, что процесс гидролиза полностью не подавляется.

При шестикратном избытке тиомочевины в водном растворе SnCl₄-N₂H₄CS фиксируются комплексы: Cl⁻ (35), N₂H₄C²⁺ (44), Sn⁴⁺ (119), Sn(OH)₂²⁺ (153), Sn(H₂O)₂⁴⁺ (155), SnOHCl²⁺ (171), SnCl₂²⁺ (190), Sn(OH)₂Cl₂ (224), Sn(H₂O)₂Cl₂²⁺ (226), Sn(OH)₂TM²⁺ (229), SnTMCl³⁺ (231), Sn(OH)₂Cl₃⁻ (260), Sn(OH)₃Cl₃²⁻ (276), Sn(OH)₂TMCl₂ (300), SnOHTMCl₃ (319), SnTM₂Cl₂²⁺ (342), SnTM₃Cl₃⁺ (354). Наибольшей интенсивностью обладают линии фрагментов: Cl⁻, Sn⁴⁺, Sn(H₂O)₂⁴⁺, Sn(OH)₂Cl₂, Sn(H₂O)₂Cl₂²⁺, Sn(OH)₂TM²⁺. Также довольно интенсивны линии комплексов: Sn(OH)₂²⁺, SnCl₂²⁺, SnTMCl³⁺.

Как видно из этих данных, количество молекул тиомочевины, входящих во внутреннюю сферу координационных соединений, возрастает с увеличением концентрации тиомочевины. Следует отметить, что свободная (некоординированная) молекула тиомочевины практически не фиксируется на масс-спектрограммах. Даже при четырехкратном избытке тиомочевины свободная N₂H₄CS находится в небольшом количестве. Это указывает на то, что Sn⁺⁴ образует более прочные тиомочевинные координационные соединения, чем Sn⁺². В то же время, для комплексообразователя Sn⁺⁴ на масс-спектрограммах фиксируются линии Cl⁻ большей интенсивности, чем у Sn⁺². Это говорит о том, что связь Sn⁺² — Cl более прочная, чем Sn⁺⁴ — Cl.

Сопоставление данных масс-спектрологии и элементного анализа (табл. 1) позволило интерпретировать состав координационных соединений, осаждаемых из водных растворов SnCl₂-N₂H₄CS

Таблица 1. Элементный анализ образцов, полученных из водных растворов

C(SnCl ₂):C(TM) = 1:2			C(SnCl ₂):C(TM) = 1:4			C(SnCl ₄):C(TM) = 1:6		
Эл-т	Вес.%	Ат.%	Эл-т	Вес.%	Ат.%	Эл-т	Вес.%	Ат.%
N K	19,29	38,84	N K	12,79	29,69	O K	18,63	44,73
O K	8,82	15,56	O K	9,19	18,67	Cl K	38,07	41,25
S K	32,78	28,84	S K	23,76	24,09	Sn Cl	43,30	14,02
Cl K	13,39	10,65	Cl K	19,75	18,11			
Sn Cl	25,72	6,11	Sn Cl	34,50	9,45			
Итоги	100,0		Итоги	100,0		Итоги	100,0	

при двух- и четырехкратном избытке тиомочевины в виде твердой фазы. При соотношении C(SnCl₂) : C(TM) = 1:2 в виде твердой фазы преимущественно осаждаются нейтральные и биокомплексы, такие как [SnTM₂OHCl], [Sn(H₂O)Cl₂], [SnTMH₂O] [Sn(OH)₂Cl₂], а также присутствует избыток свободной тиомочевины.

При соотношении C(SnCl₂):C(TM) = 1:4 можно заметить, что возрастают атомные % S и N и уменьшаются атомные % Sn²⁺, O и Cl. Это связано с тем, что тиомочевина во внутренней сфере комплекса замещает молекулы H₂O и ионы OH⁻ и Cl⁻. В то же время, по данным масс-спектропии, при этом

соотношении компонентов содержится свободная тиомочевина, а также образуются в твердой фазе следующие комплексы: [SnTM₂Cl₂], [Sn(H₂O)₂Cl₂], [SnTM₃][Sn(OH)₂Cl₂TM].

Элементный анализ компонентов, осажденных в виде твердой фазы при шестикратном избытке тиомочевины (табл. 1), показал, что в составе этих соединений доминируют хлор и кислород. Это подтверждает данные масс-спектропии об образовании ацидо- и гидроксокомплексов.

ИК спектроскопия твердых координационных соединений (рис. 1), осажденных из солей двух- и четырехвалентного олова и тиомочевины, показы-

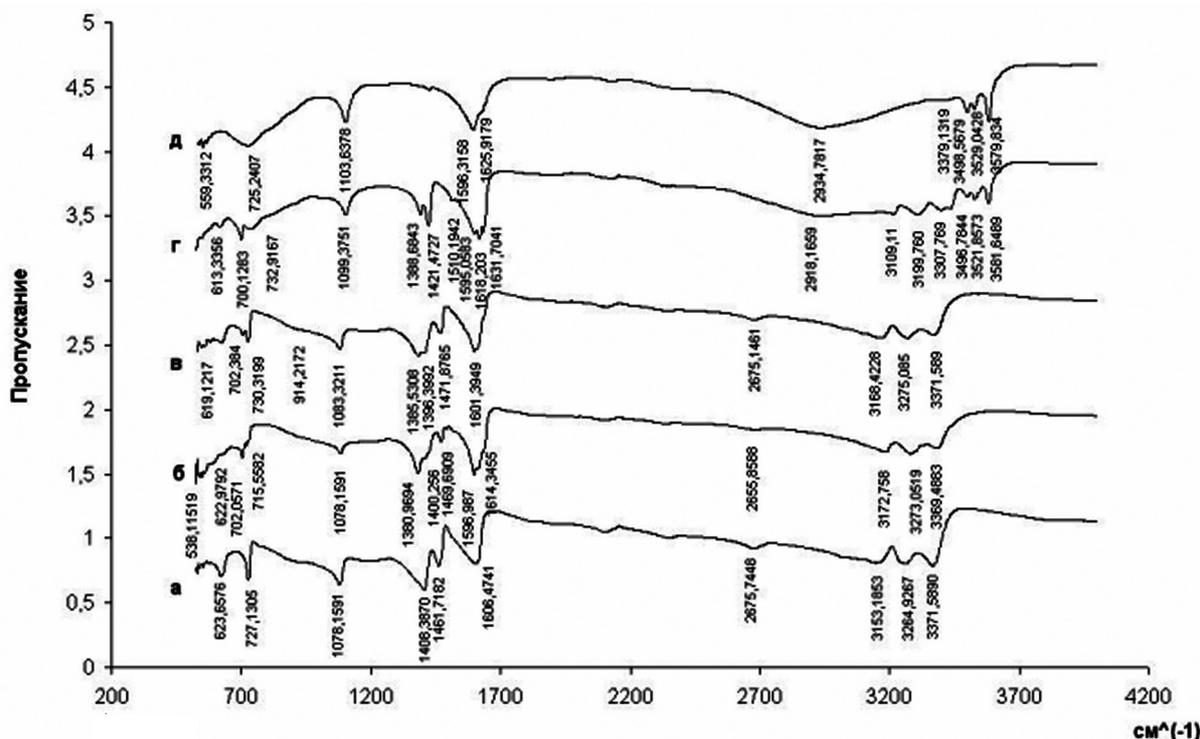


Рис. 1. ИК спектры слоев, полученных из водных растворов N₂H₄CS (а), SnCl₂:TM = 1:2 (б), 1:4 (в), SnCl₄:TM = 1:4 (г), 1:6 (д).

вает, что во всех случаях образуются тиомочевинные комплексы. На это указывает смещение полос валентных колебаний связей C–N и N–H в высокочастотную область, а связи C–S — в низкочастотную. Прочность связи C–S уменьшается за счет связывания олова с серой, а вследствие перераспределения электронной плотности прочность связей C–N и N–H усиливается. Это подтверждает координацию (NH₂)₂CS через атом серы [2].

Особое внимание следует обратить на присутствие молекул H₂O и гидроксид-ионов в осаждаемых твердых остатках [3, 4]. Об этом говорят колебательные частоты в области ИК спектров: симметричные валентные колебания связи O–H (~3650 см⁻¹), антисимметричные — 3750 см⁻¹ и деформационные колебания угла H–O–H (~1590 см⁻¹).

Сопоставляя данные масс-спектропии, элементного анализа и ИК спектроскопии, можно предположить состав формируемых катионных координационных соединений [SnTMC1](OH)₃ и [Sn(OH)₂TM](OH)₂.

Осаждение SnS и SnS₂ методом распыления растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку протекает через стадию образования активных комплексов, в которых старая связь C–S еще не полностью разрушена, а новая Sn–S еще не полностью сформировалась. Причем, процессы термодеструкции, протекающие на нагретой подложке, формируются уже в исходном растворе. Осаждению сульфидов олова (II) и (IV) мешает присутствие в большей степени гидроксокомплексов, являющихся, в конечном счете, поставщиком оксидных фаз в сульфиде.

Результаты рентгенофазового анализа пленок SnS и SnS₂, осажженных из водных растворов SnCl₂

— TM и SnCl₄ — TM, полностью подтверждают проведенные ранее исследования [5].

Приведенные данные показывают, что пленки, осажженные из водных растворов SnCl₂ — TM, состоят в основном из SnS, а в качестве примесей в небольшом количестве входят SnO₂ и Sn₂S₃. Тонкие слои, полученные из SnCl₄ — TM, представляют собой гетерогенную систему, включающие соединения: SnS₂, SnS, Sn₂S₃, SnO₂.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают оптические исследования (рис. 2—3). Оптическая ширина запрещенной зоны пленок SnS составляет 1,1 эВ (рис. 2), что согласуется с литературными данными [6]. Для пленок SnS₂ наблюдается два края фундаментального поглощения (рис. 3): $\Delta E_{\text{опт}} = 2,2$ эВ (характерно по литературным данным для SnS₂) и $\Delta E_{\text{опт}} = 3,1$ эВ (согласуется с шириной запрещенной зоны SnO₂).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании экспериментального исследования процессов комплексообразования хлоридов олова с тиомочевинной в водных растворах показано, что образованию тиомочевинных комплексов, являющихся промежуточным звеном в процессе осаждения сульфидов олова (II) и (IV), мешают хлоридные, аква- и гидроксокомплексы. Доля этих комплексов зависит от степени окисления олова и соотношения концентраций хлоридов олова и тиомочевинной в исходном растворе.

2. Процессы, протекающие на нагретой подложке, формируются уже в исходном растворе, и присутствие ацидо- и гидроксокомплексов сказывается на включении оксидных фаз в осаждаемых тонкопленочных структурах. Избыток тиомочевинной и добавление хлороводородной кислоты в рас-

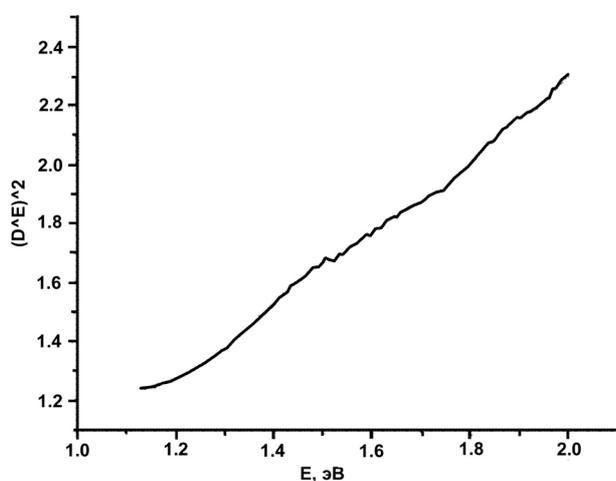


Рис. 2. Спектры пропускания пленок SnS.

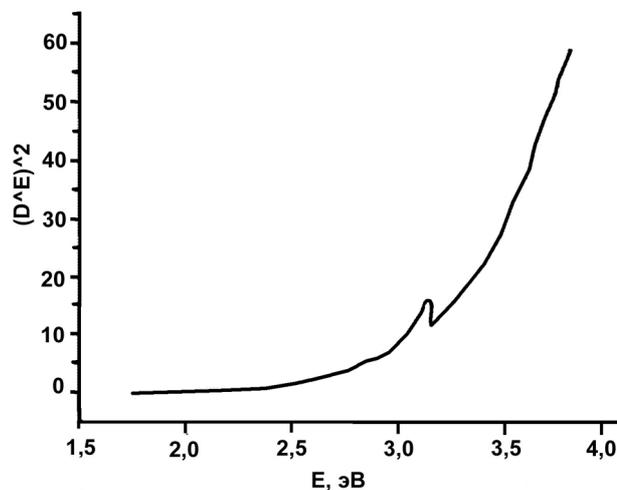


Рис. 3. Спектры пропускания пленок SnS₂.

пыляемый раствор, с одной стороны, подавляет процесс гидролиза, с другой, обуславливает увеличение доли тиомочевинных координационных соединений, что, в конечном итоге, приводит к уменьшению оксидных фаз в синтезируемых сульфидных слоях.

3. Элементный анализ, масс- и ИК-спектроскопические исследования образующихся координационных соединений указывают на присутствие в водных растворах SnCl_2 — ТМ, нейтральных координационных соединений и бикомплексов. Из водного раствора SnCl_4 — ТМ формируются также катионные комплексные соединения, в которых гидроксид-ион может входить как во внутреннюю сферу, так и во внешнюю. Четырехвалентное олово образует более прочные связи Sn^{+4} —S и менее прочные связи Sn^{+4} —Cl, чем двухвалентное олово.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Гиргорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: МГУ, 2007. Т. 2. 670 с.
2. Харитонов Ю.А., Брега В.Д., Аблов А.В., Прошкина К.И. // Неорганическая химия. 1971. Т. 16. № 2. С. 572—573.
3. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М.: МГУ, 1977. 85 с.
4. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
5. Семенов В.Н., Овечкина Н.М., Колтаков Д.В., Ширунов А.О. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 2. С. 142—145.
6. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979. С. 340.

Овечкина Надежда Митрофановна — ассистент Воронежской государственной медицинской академии имени Н. Н. Бурденко; e-mail: natalja.ovechkina@rambler.ru

Ovechkina Nadezhda M. — assistant, Voronezh State Medical Academy after N.N. Burdenko; e-mail: natalja.ovechkina@rambler.ru

Семенов Виктор Николаевич — профессор Воронежского государственного университета; e-mail: office@chem.vsu.ru; тел.: (4732) 208-40; факс: (4732) 208-797

Semenov Viktor N. — professor, Voronezh State University; e-mail: office@chem.vsu.ru; tel.: (4732) 208-404, fax.: (4732)208-797

Лукин Анатолий Николаевич — доцент Воронежского государственного университета; e-mail: alukin@phys.vsu.ru; тел.: (4732) 461-986

Lukin Anatoliy N. — assistant professor, Voronezh State University; e-mail: alukin@phys.vsu.ru; tel.: (4732) 461-986