
ДИАЦЕТАТОДИТИОКАРБАМИДОСВИНЕЦ КАК ПРЕКУРСОР ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

© 2020 г. В. Н. Семенов^{1, *}, А. В. Наумов¹, Л. С. Нечаева¹, Е. Н. Малыгина¹

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

*e-mail: aither@bk.ru

Поступила в редакцию 17.09.19 г.

После доработки 24.09.19 г.

Принята к публикации 08.10.19 г.

На основании спектров комбинационного рассеяния и квантово-химического моделирования определена структура координационного соединения $[\text{Pb}(\text{thio})_2(\text{mono-ac})_2]$ ацетата свинца с тиокарбамидом. Показано, что применение этого соединения в водном растворе для осаждения поликристаллических пленок методом пиролиза аэрозоля приводит к образованию однофазной пленки сульфида свинца, не содержащей примесей оксидных фаз.

Ключевые слова: тиокарбамидные координационные соединения, координационные соединения свинца(II), пленки сульфида свинца, метод пиролиза аэрозоля

DOI: 10.31857/S0132665120010151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей материаловедения является разработка доступных и экономичных методов получения пленок сульфидов металлов. Полупроводниковые сульфиды многих *sp*- и *d*-металлов имеют ширины запрещенной зоны (шзз), варьирующиеся в широких пределах, и различные зонные структуры, что делает их перспективными материалами для устройств оптоэлектроники, фотовольтаики, терморезисторов и др. Особое место среди таких материалов занимает сульфид свинца (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, стр. тип NaCl) с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.41$ эВ, имеющий прямозонную структуру, тип проводимости, меняющийся в зависимости от отклонений от стехиометрии, и положительный термический коэффициент шзз $\partial E_g / \partial T = 4.0\text{--}5.2 \times 10^{-4}$ эВ/К [1]. Несмотря на то, что сульфид свинца – узкогомогенное соединение, его дефектная структура подвержена влиянию размерного фактора. В структурированных нанопленках, химически осажденных на стеклянных подложках, со средним размером частиц 80–40 нм атомы серы оказываются статистически распределены в позициях $4b$ (отвечающих стр. типу NaCl) и позициях $8c$ (отвечающих стр. типу CaF_2) [2, 3]. В пленках обнаружен нестехиометрический сфалеритоподобный сульфид $\text{PbS}_{0.90}$ (пр. гр. $F\bar{4}3m$) [4].

Химически осажденные пленки сульфида используют как фоторезисторы для детектирования инфракрасного излучения [5, 6], для преобразования солнечной энергии [7], создания материалов с квантовыми точками [8]. Основным методом получения слоев сульфида свинца является химическое осаждение из растворов с использованием серосодержащих прекурсоров (chemical bath deposition, CBD) [9], импульсное лазерное напыление (pulsed laser deposition, PLD) [10] и другие. Этими методами можно получить пленки как на стеклянных, так и на монокристаллических подложках.

Текстура химически осажденных пленок, морфология поверхности, а также оптические и полупроводниковые свойства будут зависеть как от условий осаждения, так и от последующего отжига [9, 10]. Важной проблемой является адгезия слоев к подложке.

Среди методов осаждения поликристаллических пленок сульфидов металлов выделяют метод пиролиза аэрозоля (ПА) раствора тиокарбамидных координационных соединений (ТКС) металлов [11], который обеспечивает хорошую адгезию слоев не только к стеклообразным, но и к монокристаллическим подложкам [12]. Метод основан на термической деструкции координационного соединения, в котором тиокарбамид $SC(NH_2)_2$ координирован к иону металла через атом серы [13]. Во внутреннюю сферу ТКС могут входить также ацидолиганды, такие как галогенид-ионы, ацетатные, сульфатные ионы и др. Условия формирования сульфидов и свойства формируемых пленок закономерно зависят от состава и строения ТКС [13, 14]. Знание состава и строения таких координационных прекурсоров позволяет целенаправленно получать пленки сульфидов металлов с заданными характеристиками. В [15] представлены инфракрасные спектры этих соединений. Спектры комбинационного рассеяния (КР) исследованы, как правило, в меньшей степени. Подобные исследования проводят с целью изучения структурных особенностей координационных соединений, в частности, выяснения способа координации лигандов.

Цель данной работы – установление координации лигандов и геометрии координационного соединения ацетата свинца с тиокарбамидом путем квантово-химического моделирования. Изучение фазового состава пленок, осаждаемых методом пиролиза аэрозоля с использованием этого соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЙ

ТКС свинца синтезировали в водных растворах, исходя из ацетата свинца и тиокарбамида. В виде твердых осадков соединение получали при сливании растворов 0.5 моль/л соли свинца и $SC(NH_2)_2$ при молярном отношении $C_{Pb^{2+}} : C_{SC(NH_2)_2} = 1 : 2$. Эти соединения получали в твердой фазе при медленном выпаривании растворителя из водных растворов 0.1 моль/л соли свинца и тиокарбамида при том же молярном отношении. Использовали перекристаллизованный ацетат свинца квалификации “х. ч.” и тиокарбамид квалификации “ос. ч.”.

Спектры комбинационного рассеяния (СКР) приготовленных таким образом воздушно-сухих образцов были измерены на Раман-спектрометре с микроскопом Horiba LabRAM Evolution в спектральном диапазоне 10–1650 cm^{-1} . Спектры возбуждались лазерами с длиной волны 532 нм, область возбуждения имела размеры 5 мкм, спектральное разрешение – 2 cm^{-1} . Для сравнения в той же области и при тех же условиях были записаны СКР ранее неоднократно изученных координационных соединений кадмия $[Cd(thio)_2(ac)_2]$, $[Cd(thio)_2Cl_2]$ (thio – тиокарбамид, ac^- – ацетат-ион), а также кристаллогидратов $(CdCl_2)_2(H_2O)_5$ и $CdBr_2(H_2O)_4$. Измерения выполнены на оборудовании АО “Nytex instruments” (Москва).

Оптимизацию геометрии ацетато-тиокарбамидных координационных соединений свинца провели с использованием программы Gaussian-09 [16] методом функционала плотности DFT/B3LYP [17]. Для атомов S, O, N и H был использован атомный набор aug-cc-pvdz, для атома свинца – SDD.

Пленки сульфида свинца были осаждены методом пиролиза аэрозоля при использовании растворов ТКС ацетата свинца концентрации 0.1 моль/л. В качестве подложек применяли тонкие пластины кварцевого стекла. Температура подложки варьировали от 300 до $450 \pm 1^\circ C$.

Дифрактограммы пленок сульфида свинца были записаны на дифрактометре PANalytical EMPYREAN в режиме порошка в интервале углов $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ с шагом 0.05°

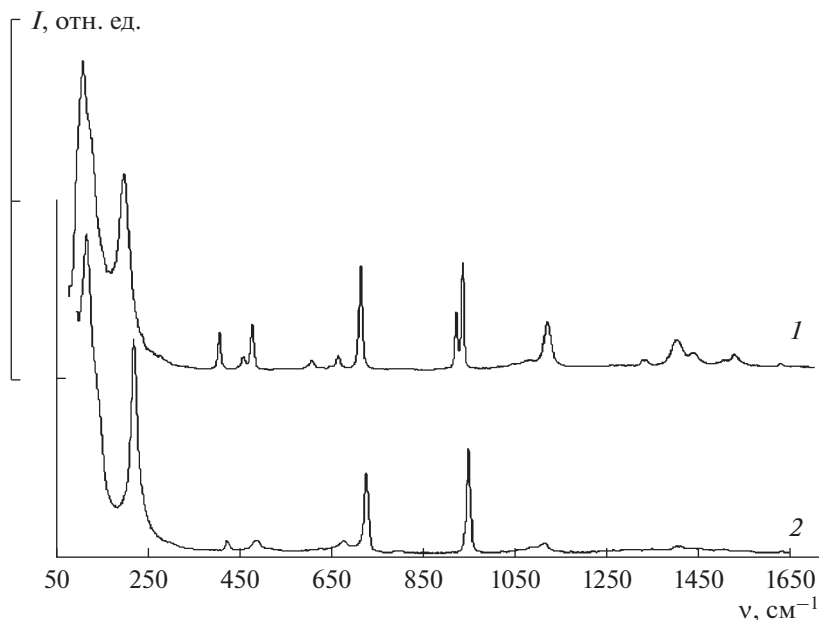


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния (возбуждение лазером 758 нм) соединений: 1 – $[\text{Pb}(\text{thio})_2(\text{mono-ac})_2]$; 2 – $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{mono-ac})_2]$.

при использовании монохроматизированного излучения $\text{CuK}\alpha_1$. После вычитания фона профили рефлексов описывали с помощью распределения “псевдо”–Фогта (W. Voigt) [18]. Центры рефлексов были определены таким образом с точностью не хуже 0.02° . Параметры ячейки сульфида свинца вычислены методом наименьших квадратов с погрешностью не более ± 0.0002 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что молекула тиокарбамида координируется к ионам переходных и *sp*-металлов через атом серы [15, 19]. При сравнении СКР (рис. 1) твердофазного продукта взаимодействия ацетата свинца с тиокарбамидом, выделенного из водных растворов, с ИК спектрами чистого тиокарбамида (табл. 1) отмечается смещение полос валентных колебаний ν_{CS} в низкочастотную область, ν_{CN} – в высокочастотную. Это связано с перераспределением электронной плотности в молекуле тиокарбамида при S-координации, которое вызывает понижение порядка связи C–S и повышение порядка связи C–N.

Из сопоставления частот $\nu_{a(\text{CO})}$, $\nu_{s(\text{CO})}$ и ν_{CC} в спектрах соединений, образующихся при взаимодействии ацетата свинца с тиокарбамидом, с соответствующими значениями для некоординированного иона CH_3COO^- следует, что происходит понижение частот валентных колебаний связей C–O с одновременным повышением частот связей C–C. Такие изменения в спектре говорят о том, что ацетат-ион входит во внутреннюю сферу координационного соединения, при этом координируется монодентатно через атом кислорода ионизированной карбоксильной группы [22].

В низкочастотной области ($\nu < 400 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются сильные полосы, относящиеся к колебаниям связей “металл–лиганд”. По-видимому, полосы с волновыми чис-

Таблица 1. Частоты (см^{-1}) максимумов полос в спектрах комбинационного рассеяния тиокарбамидных координационных соединений ацетатов свинца и кадмия

Отнесение	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (ИК [20])	CH_3COO^- (ИК [21])	$[\text{Pb}(\text{thio})_2(\text{ac})_2]$	$[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{ac})_2]$
δ_{HCN}	1611		1627	—
$\nu_a(\text{CO})$		1578	1527, 1506	1500
ν_{CN}	1472		1437	1448
ν_{CS}	1414			
$\nu_s(\text{CO})$		1413	1401, 1330	1404
ν_{CN}	1014		1120	1113
ν_{CC}		924	935, 922	946
ν_{CS}	732		714	725
δ_{OCO}		646	665	677
ν_{CS}	634		607	
δ_{NCN}	488		478, 459	487
δ_{NCS}	415		407	425
ν_{MeS}			200	220
ν_{MeO}			130 (пл.)	140 (пл.)
ν_{MeO}			110	118

лами $200\text{--}225\text{ см}^{-1}$ принадлежат колебаниям “металл–сера”. Такие полосы присутствуют на спектрах тиокарбамидных координационных соединений свинца и кадмия, как галогенидных, так и ацетатных. Высокие частоты этих колебаний, по-видимому, можно отнести на счет дополнительного дативного π_d -взаимодействия “металл \rightarrow сера” с переносом электронной плотности на незаселенные $3d$ -атомные орбитали атома S [15]. Отмечается, что это характерно для комплексов тиокарбамида как слабого π -акцептора с атомами и ионами Nsp -металлов, имеющих заполненные $(N-1)d$ -оболочки.

Различия в спектрах галогенидных и ацетатных ТКС позволяют предположительно отнести частоты колебаний “металл–галоген” и “металл–кислород”. Полосы $110\text{--}120$ и $130\text{--}140\text{ см}^{-1}$ (плечо) имеют место только для координационных соединений, содержащих во внутренней сфере ацетат-ион. Наиболее низкочастотные полосы $55\text{--}60$ и в окрестности 75 см^{-1} появляются для галогенсодержащих ТКС. На это указывает наличие близких по значениям частот в измеренных спектрах комбинационного рассеяния солей $(\text{CdCl}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_5$ и $\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4$. В нейтральных ТКС вида $[\text{M}(\text{thio})_2\text{L}_2]$, где M^{2+} – ион металла, L^- – однозарядный ацидолиганд, возникают внутримолекулярные водородные связи, замыкающие циклы между молекулами тиокарбамида и координированными атомами лиганда L. Примером служит водородная связь $\text{Cl}\cdots\text{H}\text{--}\text{N}$. Частоты колебаний $\text{M}\text{--}\text{Cl}$ в отсутствие такой связи могут существенно отличаться от частот, характерных для ТКС [22].

Для тяжелых элементов частоты колебаний смещаются в низкочастотную область. Полосе 58 см^{-1} для соединения $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ соответствует полоса 54 см^{-1} для соединения $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$. Колебания связей $\text{Pb}\text{--}\text{лиганд}$ лежат при более низких частотах, чем колебания связей $\text{Cd}\text{--}\text{лиганд}$ (табл. 1).

Предварительное ИК спектроскопическое исследование [23] показало, что при изменении молярного отношения $C_{\text{Pb}^{2+}} : C_{\text{SC}(\text{NH}_2)_2}$ в пределах от 1 : 1 до 1 : 5 повышение концентрации карбамида не приводит к изменениям в ИК спектрах ацетатного ТКС свинца. В случае осаждения продукта медленным упариванием раствора в спектрах

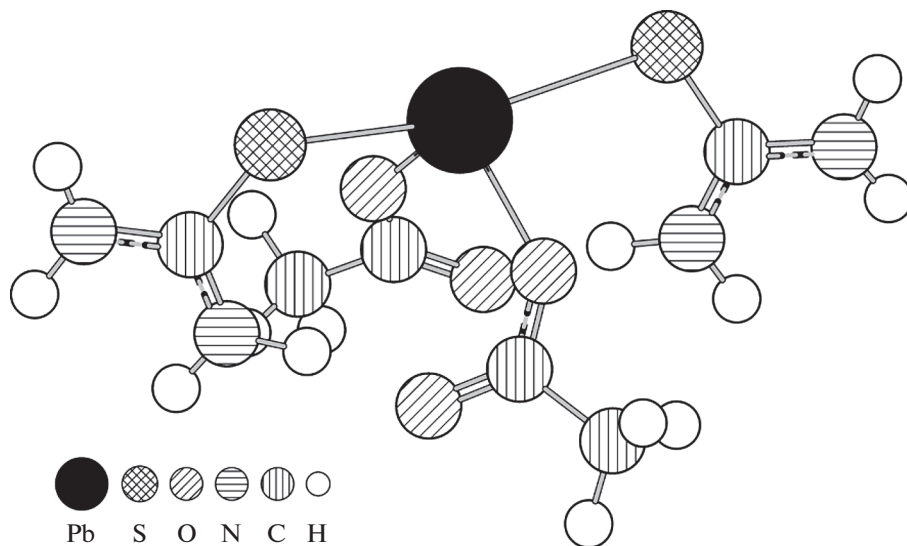


Рис. 2. Геометрия комплекса $[\text{Pb}(\text{thio})_2(\text{mono-ac})_2]$.

появляются только полосы поглощения некоординированного тиокарбамида. Состав ТКС свинца может быть описан формулой $[\text{Pb}(\text{thio})_2(\text{mono-ac})_2]$, причем соединение является нейтральным, содержащим связь Pb–S. На это же указывает элементный анализ чистого продукта, кристаллизующегося из водного раствора на основе ацетата свинца концентрации 0.5 моль/л [23].

Был осуществлен квантово-химический расчет ацетатного ТКС свинца(II) с целью оптимизации геометрии комплекса. Структура, отвечающая наиболее глубокому минимуму полной энергии (рис. 2), содержит сильно искаженный тетраэдр, представляющий собой непосредственно связанную систему атомов PbS_2O_2 . Симметрия этого фрагмента понижена до C_2 вследствие некоторого отклонения угла между плоскостями связей S–Pb–S и O–Pb–O от значения 90° , которое ожидалось бы в случае искажения тетраэдра до симметрии C_{2v} . При этом за счет внутримолекулярных водородных связей замыкаются два шестичленных цикла, содержащих ион свинца (рис. 2). Координированный атом кислорода ацетатного иона образует водородную связь с одним из атомов водорода периферической NH_2 группы молекулы тиокарбамида. Замыкание двух таких циклов понижает общую энергию системы.

Характерной особенностью структуры оказывается валентный угол S–Pb–S, сильно отличающийся от тетраэдрического и приближающийся к 180° . Такое искажение приближает конфигурацию атомов PbS_2O_2 к конфигурации “указатель” (C_{2v}) [24]. Вклад в это искажение дают, по-видимому, упомянутые водородные связи, формирующие наиболее выгодные циклические структуры.

ТКС ацетата свинца в водном растворе было использовано далее для осаждения пленок сульфида свинца методом пиролиза аэрозоля. Общий для *sp*-металлов и ряда *d*-металлов механизм формирования сульфидов из тиокарбамидных координационных прекурсоров состоит в термической деструкции ТКС этих металлов. Роль координационных прекурсоров обусловлена связями “металл–сера”, возникающими при образовании соединения в водном растворе. Рентгенофазовый анализ пленок, осажденных на кварцевом стекле, показал, что в интервале температур $300\text{--}450^\circ\text{C}$ фор-

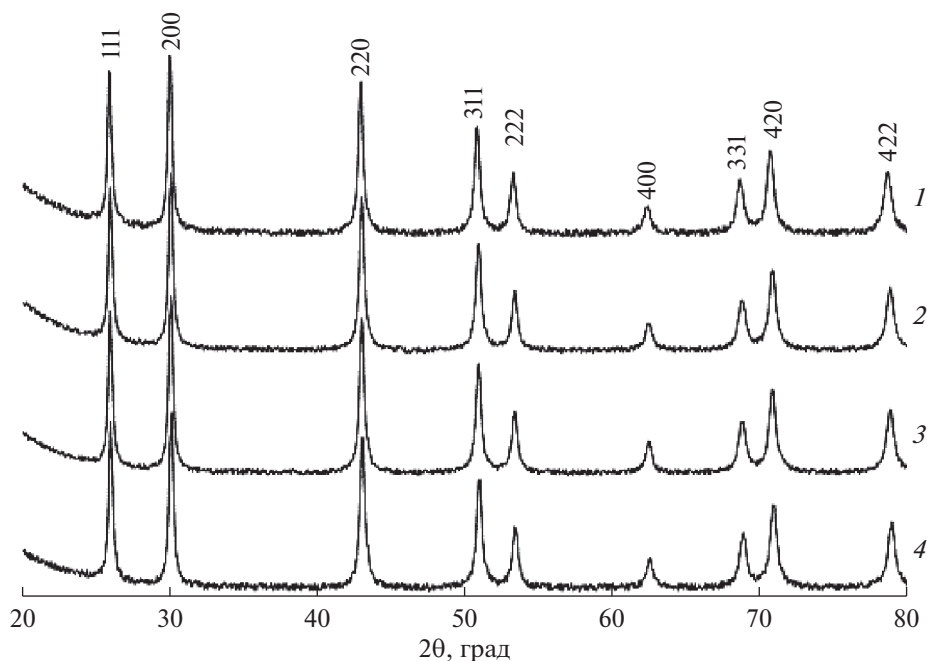


Рис. 3. Дифрактограммы пленок сульфида свинца, осажденных методом ПА из ТКС $[Pb(thio)_2(mono-ac)_2]$ при различных температурах: 300 (1); 350 (2); 400 (3); 450°C (4).

мируется сульфид свинца кубической структуры, которая является единственной стабильной модификацией соединения PbS при атмосферном давлении (рис. 3). Пленки однофазны, примеси оксидов свинца методом рентгенофазового анализа не обнаруживаются, что говорит о разрыве связей Pb–O при термодеструкции комплекса и отщеплении кислородсодержащих фрагментов.

Параметр решетки сульфида свинца заметно зависит от температуры осаждения (рис. 4). Поскольку осаждение пленок происходит на воздухе, такую зависимость можно объяснить частичным окислением сульфида, не доходящим, однако, до выделения самостоятельной фазы оксида и имеющим характер растворения кислорода. Действительно, ионный радиус S^{2-} составляет 0.182 нм, тогда как ионный радиус O^{2-} 0.136 нм [25]. Растворение кислорода по механизму замещения с образованием нейтральных точечных дефектов O_S должно приводить к некоторому уменьшению элементарной ячейки кристалла. По-видимому, одновременно протекают два процесса: отщепление координированного кислорода ацетат-иона при термодеструкции ТКС и растворение атмосферного кислорода в процессе формирования слоя сульфида свинца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что при взаимодействии ацетата свинца с тиокарбамидом в водном растворе образуется нейтральное координационное соединение $[Pb(thio)_2(mono-ac)_2]$. Особенностью строения ацетатного комплекса являются циклы, замкнутые посредством водородной связи N–H...O между связанным со свинцом атомом кислорода O-координированного ацетат-иона и несвязанной (периферической) аминогруппой S-координированной молекулы тиокар-

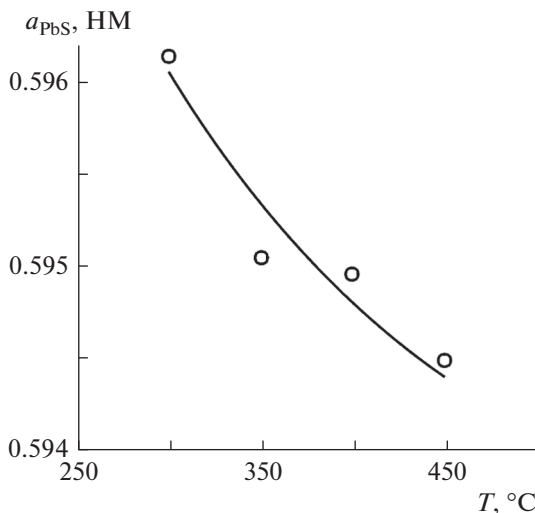


Рис. 4. Зависимость параметра решетки (a_{PbS}) сульфида свинца, осажденного методом ПА из ТКС $[\text{Pb}(\text{thio})_2(\text{mono-ac})_2]$ от температуры осаждения.

бамида. В результате такого размещения лигандов во внутренней сфере комплекс получает сильно искаженную тетраэдрическую конфигурацию атомов PbS_2O_2 .

Термодеструкция ацетатных ТКС свинца методом пиролиза аэрозоля приводит к осаждению слоев кубического PbS (стр. тип NaCl) без примеси оксидов, однако уменьшение параметра решетки при увеличении температуры осаждения может говорить о влиянии кислорода в процессе осаждения пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
2. Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. Структура и оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида свинца // Физика твердого тела. 2010. Т. 44. № 10. С. 1394–1400.
3. Садовников С.И., Кожевникова Н.С. Микроструктура и кристаллическая структура нанокристаллических порошков и пленок PbS // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 8. С. 1459–1465.
4. Qadri S.B., Singh A., Yousuf M. Structural stability of PbS films as a function of temperature // Thin Solid Films. 2003. V. 431–432. P. 506–510.
5. Варлашов И.Б., Мутасов П.В., Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н., Мохамед Хемдан С.Х. Исследование фоточувствительных структур на основе PbS методом Оже-электронной спектроскопии // Вестн. Моск. энергетического инст-та. 2015. № 2. С. 103–107.
6. Fouda A.N., Marzook M., Abd El-Khalek H.M., Ahmed S., Eid E.A., El Basaty A.B. Structural and optical characterization of chemically deposited PbS thin films // Silicon. 2017. V. 9. Iss. 6. P. 809–816.
7. Günes S., Fritz K.P., Neugebauer H., Saricifici N.S., Kumar S. Hybrid solar cells using PbS nanoparticles // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2007. V. 91. № 5. P. 420–423.
8. Malyarevich A.M., Gaponenko M.S., Savitski V.G., Yumashev K.V., Rachkovskaya G.E., Zakharevich G.B. Nonlinear optical properties of PbS quantum dots in boro-silicate glass // J. Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. № 11–12. P. 1195–1200.
9. Bhandari Kh.P., Choi H., Jeong S., Mahabaduge H., Ellingson R.J. Determination of heterojunction band offsets between CdS bulk and PbS quantum dots using photoelectron spectroscopy // Applied Physics Letters. 2014. V. 105. Iss. 13. P. 131604.
10. Kadhim A.A., Abdul-Majeed E.I., Jassim M.M. Structural and optical properties of PbS thin films deposited by pulsed laser deposited (PLD) technique at different annealing temperature // International J. Physics. 2017. V. 5. № 1. P. 1–8.

11. *Faraj M.G.* Effect of thickness on the structural and electrical properties of spray pyrolysed lead sulfide thin films // *American J. Condensed matter Physics*. 2015. V. 5. № 2. P. 51–55.
12. *Наумов А.В., Сергеева А.В., Семенов В.Н.* Структура и спектры отражения пленок $\text{In}_{3-x}\text{S}_4(111)/\text{топо-Si}$ и $\text{In}_{3-x}\text{S}_4(111)/\text{SiO}_2/\text{топо-Si}$ // *Неорган. материалы*. 2015. Т. 51. № 12. С. 1299–1306.
13. *Наумов А.В., Семенов В.Н., Гончаров Е.Г.* Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной // *Неорган. материалы*. 2001. Т. 37. № 6. С. 647–652.
14. *Наумов А.В., Самофалова Т.В., Семенов В.Н., Нечаев И.В.* Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ // *Журн. неорг. химии*. 2011. Т. 56. № 4. С. 666–672.
15. *Воробьев-Десятовский Н.В., Кукушкин Ю.Н., Сибирская В.В.* Соединения тиомочевинны и ее комплексов с солями металлов // *Коорд. химия*. 1985. Т. 11. № 10. С. 1299–1328.
16. Gaussian 03, Revision C.02 / *M. J. Frisch et al.* Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003.
17. *Becke A.D.* Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 7. P. 5648–5652.
18. *Sánchez-Bajo F., Cumbre F.L.* The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis // *J. Applied Crystallography*. 1997. V. 30. № 4. P. 427–430.
19. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Химия, 1989. 455 с.
20. *Харитонов Ю.Я., Брега В.Д., Аблов А.В., Проскина Н.Н.* ИК-спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной // *Журн. неорганической химии*. 1974. Т. 19. № 8. С. 2166–2168.
21. *Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М.* Исследование взаимодействия солей кадмия с тиомочевинной при получении пленок сульфида кадмия // *Журн. прикладной химии*. 1988. Т. 61. № 11. С. 2409–2414.
22. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
23. *Семенов В.Н., Карнушина В.А., Овечкина Н.М.* Синтез тиомочевинно-ацетатных координационных соединений свинца // *Вестн. Воронежск. ун-та. Серия: Химия, биология, фармация*. 2016. № 1. С. 25–29.
24. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. 432 с.
25. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М.* СПб.: Специальная литература, 1998. 232 с.