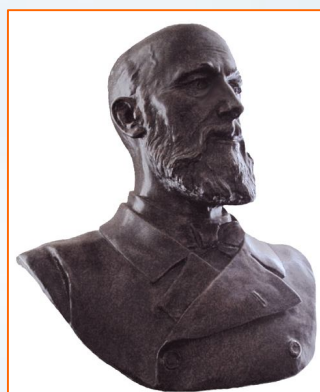
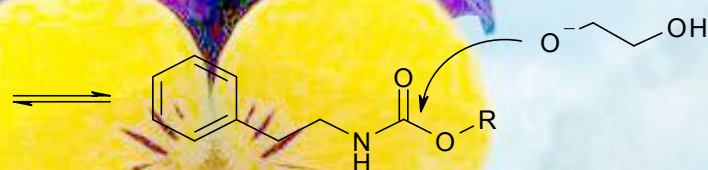
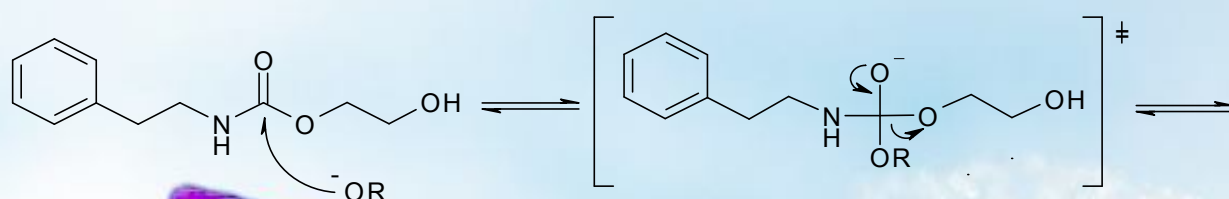


Бутлеровские сообщения

№3, том 49. 2017



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

International Edition in English:
Butlerov Communications



*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2017 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Кемеровский государственный университет,
5. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
6. Отделение “Физико-химическая биология и инновации” Российской академии естественных наук,
7. Пермская государственная фармацевтическая академия,
8. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
9. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
10. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
11. Самарский государственный технический университет,
12. Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,
13. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
14. Саратовский государственный университет,
15. Национальный исследовательский Томский государственный университет,
16. Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
17. Тульский государственный университет,
18. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
19. Челябинский государственный университет,
20. Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета (осуществляет активное содействие функционированию и изданию журнала).

Главный редактор: Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:

Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: <http://butlerov.com/>

Свободная цена.

Тираж – менее 1100 шт.

Тираж отпечатан 31 марта 2017 г.

Тематическое направление: Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 31.

Кинетические исследования процесса соосаждения сульфидов свинца и кадмия тиокарбамидом

© Маскаева^{1,2+} Лариса Николаевна, Марков^{1,2*} Вячеслав Филиппович,
Ваганова² Ирина Владимировна и Форостяная¹ Наталья Александровна

¹ Кафедра физической и коллоидной химии. ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002.

Свердловская область. Россия. Тел.: (343) 375-93-18. E-mail: mln@ural.ru

² Кафедра химии и процессов горения. Уральский институт ГПС МЧС России.

ул. Мира, 22. г. Екатеринбург, 620022. Свердловская область. Россия. Тел.: (343) 360-81-68.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: химическое осаждение, тиокарбамид, кинетические исследования, сульфид свинца, сульфид кадмия, формально-кинетическое уравнение, энергия активации химической реакции, твердый раствор замещения.

Аннотация

В последние два десятилетия наблюдается повышение интереса к пленкам твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, которые за счет регулирования их электрофизических свойств, являются перспективными функциональными материалами для опто- и наноэлектроники, сенсорики и гелиоэнергетики. Из существующих методов получения пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ исследователи отдают предпочтение химическому осаждению из водных сред, который исключает необходимость в сложном дорогостоящем оборудовании, нагреве до высоких температур и создании высоких давлений. Анализ публикаций свидетельствует о преобладании рецептурного подхода к химическому осаждению тонких пленок твердых растворов на основе сульфидов кадмия и свинца. В работах уральской школы тонкопленочного синтеза предложен кинетико-термодинамический метод прогнозирования химического осаждения индивидуальных халькогенидов металлов. Исследование в работе кинетики образования индивидуальных фаз PbS и CdS показало, что типичные кинетические кривые имеют S-образную форму, характерную для автокаталитического процесса, в котором роль катализатора играет поверхность твердой фазы соответствующего сульфида. В аммиачно-цитратной ванне изучена кинетика процесса образования твердой фазы PbS , CdS и $Cd_xPb_{1-x}S$ в условиях контролируемой площади межфазной поверхности, роль которой выполнял классифицированный стеклянный порошок, предварительно покрытый слоем сульфида кадмия, свинца или пленкой твердого раствора на их основе. Установлено, что более высокой каталитической активностью обладает пленка PbS , наименьшей – слой CdS , пленка твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ занимает по этому показателю промежуточное положение. В результате исследования кинетики совместного осаждения сульфидов свинца и кадмия тиокарбамидом в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы выведены формально-кинетические уравнения скоростей превращения соли свинца и кадмия в PbS и CdS , позволяющие на основе соотношения скоростей прогнозировать составы твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$. Экспериментальная проверка показала составы синтезированных пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x \leq 0.22$) отличаются от расчетных не более, чем на 10-12%.

Введение

Наблюдаемый ренессанс интереса к трехкомпонентному полупроводниковому материалу $Cd_{1-x}Pb_xS$ на основе широкозонного CdS (2.42 эВ) и узкозонного PbS (0.41 эВ) соединений в тонкопленочном состоянии обусловлен возможностями его применения в фотоэлектронике, для оптических выключателей, солнечных батарей, инфракрасных фотодетекторов [1-3], благодаря возможности управления запрещенной зоной и постоянной кристаллической решетки [4].

Из многообразия методов получения $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ исследователи отдают предпочтение химическому осаждению из водных растворов. Этот метод зарекомендовал себя, как простой, и удобный для промышленного использования при получении тонких пленок индивидуальных халькогенидов металлов на полупроводниковых и диэлектрических подложках любой конфигурации. Интерес к методу также связан с успехами осаждения наноструктурных барьерных слоев CdS для каскадных тонкопленочных гетероструктур CIGSSe/CdS (CuInGaSSe/CdS) [5, 6], в качестве «оконного слоя» в солнечных элементах CdTe/CdS [7, 8] и CIGS/CdS [9]. Использование его в качестве первого «оконного» или буферного слоя в солнечных элементах позволило увеличить КПД указанных солнечных батарей до 19.9%. Сульфид свинца зарекомендовал себя как эффективный поглощающий материал [1]. Так, по мнению авторов [10], солнечный элемент CdS/PbS , покрытый прозрачным слоем ITO (indium tin oxide), превосходит по эффективности ряд аналогичных структур, а пленки твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ могут быть использованы при изготовлении высокоэффективных преобразователей излучения с КПД более 40% [11].

Известен ряд работ по гидрохимическому осаждению как смешанных пленок (Pb , Cd) S , так и твердых растворов замещения $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ [3, 11-19]. В частности, в работе [13] изучено влияние на толщину пленки $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$) состава триэтаноламино-аммиачной ванны, природы комплексообразующего агента, pH реакционного раствора, температуры синтеза, продолжительности процесса и скорости вращения подложки в процессе роста пленок. Авторами, использующими для химического осаждения пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x < 1$) аммиачной [3], триэтаноламино-аммиачной [15] и трилонатно-аммиачной [17] ванн, была предпринята попытка обосновать используемые рецептуры реакционных ванн, ошибочно полагаясь на образование аммиачных комплексных соединений свинцом.

Теоретически обосновать вероятность вхождения Cd^{2+} в решетку PbS на основе величин свободной энергии Гиббса, полученных из термодинамического анализа равновесий, предприняли авторы [20]. В других работах попытки обосновать и убедительно доказать возможность формирования твердых растворов замещения в системе $\text{CdS} - \text{PbS}$ при химическом осаждении сульфидов даже не предпринимались [11, 12, 19]. Исследователям [18], используя состав аммиачно-цитратной системы, предложенной в [21-23], при варьировании основных параметров процесса осаждения (концентрации компонентов раствора, температуры, pH), в конечном итоге так и не удалось получить пленки с содержанием кадмия больше 15%.

Проведенный анализ публикаций ученых из Индии [12-15], США [16], Румынии [17], Израиля [18] Ирака [19] позволяет заключить, что в них преобладает рецептурный подход к химическому осаждению пленок твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$.

Авторы работы [18] отмечают, что детальное исследование гидрохимического осаждения $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ выполнено Уральской школой тонкопленочного синтеза [21, 22, 24], которое базируется на кинетико-термодинамическом подходе к прогнозированию условий образования твердой фазы халькогенидов металлов [21]. Предложенный подход во многом расширяет понимание процессов образования и роста тонких пленок сульфидов металлов при химическом осаждении, позволяет ответить на достаточно сложные вопросы о причинах и условиях формирования пересыщенных твердых растворов при осаждении пленок.

В наших работах [25-28] обсуждается термодинамическая возможность образования твердых растворов в системе $\text{CdS} - \text{PbS}$ путем анализа ионных равновесий в реакционных системах " $\text{Cd}^{2+} - \text{Pb}^{2+} - L - \text{OH}^- - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ " с различным лигандным фоном L на условия совместного осаждения индивидуальных фаз сульфидов свинца и кадмия. В частности, с целью прогнозирования состава твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ была разработана компьютерная имитационная модель [29], в основу которой положен механизм их формирования путем кластер-кластерной агрегации первичных частиц в объеме реакционной смеси с последующим их агрегативным ростом. В качестве основополагающих принципов образования твердой фазы при этом использовались основные положения теории быстрой коагуляции Смолуховского при вероятностном характере движения частиц.

В работе [26] нами также отмечалось, что увеличение удельной поверхности пористого стекла, используемого в качестве подложки, за счет выраженного размерного эффекта

Полная исследовательская публикация Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Ваганова И.В. и Форостяная Н.А. обеспечивает возможность формирования метастабильных структур с более высоким уровнем замещения. Таким образом, были получены сильно пересыщенные по кадмию твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0.048 \leq x \leq 0.133$), в которых степень пересыщения составила не менее трех-четырех порядков. Авторами публикации высказано предположение о том, что прогнозировать состав твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ позволяют кинетические исследования путем определения формальных скоростей образования индивидуальных сульфидов металлов (W_{PbS} и W_{CdS}) и нахождения соотношения между ними, косвенно определяющих их фазовый состав. Указанные исследования проведены в условиях раздельного осаждения твердой фазы PbS и CdS, тогда как при совместном присутствии солей металлов будут протекать конкурентные реакции их образования, учитывая общую для них концентрацию халькогенизатора в растворе. В этой связи найденные величины скоростей образования сульфидов свинца и кадмия позволяют сделать более точный прогноз с точки зрения состава осаждаемого твердого раствора замещения.

Целью настоящей работы являлось проведение кинетических исследований по получению пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ при совместном химическом осаждении сульфидов свинца и кадмия тиокарбамидом, позволяющих определить пути управления их составом.

Экспериментальная часть

Исследование кинетических закономерностей химического осаждения сульфидов свинца и кадмия тиокарбамидом проводили в аммиачно-цитратной системе как в условиях контролирования площади поверхности твердой фазы, так и самопроизвольного ее зарождения. Состав реакционной смеси по ее основным компонентам варьировали в следующих концентрационных пределах, моль/л: $[\text{PbAc}_2] = 0.02-0.10$; $[\text{CdCl}_2] = 0.005-0.20$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.10-0.70$; $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.05-0.40$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1.0-5.0$. Процесс осаждения изучали в диапазоне температур от 303 до 363 К с точностью ее поддержания ± 0.1 градуса. Температуру исходных растворов при приготовлении реакционной смеси поддерживали строго постоянной. Постоянной также была последовательность сливания реактантов, обусловленная тем, что скорость осаждения сульфидов металла в значительной мере зависит от условий их зародышеобразования.

Для изучения кинетики процесса в условиях контролируемой площади межфазной поверхности использовали стеклянный порошок со средним размером частиц 80 мкм, который предварительно покрывали слоем химически осажденного PbS, CdS или $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Форму частиц порошка принимали сферической. Площадь каталитической поверхности, находящейся в контакте с раствором, слагалась из площади поверхности стенок реактора $S_p = 0.0221 \text{ м}^2$ и удельной массовой площади поверхности стеклянного порошка $S_{\text{ст.пор.}} = 0.0305 \text{ м}^2/\text{г}$. Для расчета удельной массовой поверхности порошка плотность стекла принимали равной 2.45 г/см^3 . Поддержание частиц порошка во взвешенном состоянии обеспечивалось проведением экспериментов во вращающемся в вертикальной плоскости реакторе со скоростью 10 оборотов в минуту.

При проведении кинетических исследований по химическому осаждению твердой фазы сульфидов металлов использовали метод избыточных концентраций [30]. Процесс образования сульфидов контролировали по изменению концентрации их солей в реакционной смеси. Аналитическое определение концентраций свинца и кадмия в растворе проводили методом обратного трилонометрического титрования с использованием индикатора эриохром черный Т и буферного раствора ($\text{pH} = 10$) [31]. При комплексонометрическом определении свинца в присутствии ионов кадмия возникают затруднения, поскольку константы нестойкости их комплексов с трилоном Б достаточно близки: со свинцом $\text{p}K_{\text{н}} = 18.04$ [32], с кадмием $\text{p}K_{\text{н}} = 16.59$ [32]. Для повышения точности результатов титрования при определении свинца в пробе раствора, взятой на анализ, проводили маскирование ионов кадмия. В качестве маскирующего агента, использовали цианид-ионы, которые образуют устойчивую комплексную форму $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ ($\text{p}K_{\text{н}} = 17.11$) [32]. Титрование проб реакционной смеси проводили с использованием микробюретки, скорость титрования во всех случаях была одинакова, объем капли титрованного раствора – 0.01 мл. Ошибка титрования не превышала 2.5%.

Соосаждение сульфидов кадмия и свинца в виде тонких пленок проводили на ситалловые подложки марки СТ-50-1 размером 30×24 мм, предварительно обезжиренные в хромовой смеси [33].

Измерение толщин пленок проводили путем снятия спектров отражения в интервале длин волн 2.5-25.0 мкм с использованием инфракрасного спектрофотометра *Specord-75*.

Результаты и их обсуждение

Кинетика совместного осаждения PbS и CdS тиокарбамидом имеет свои особенности по сравнению с кинетикой образования индивидуальных фаз сульфидов. Учитывая достаточно

близкие значения произведений растворимости того и другого сульфида ($PP_{PbS} = 2.5 \cdot 10^{-27}$ и $PP_{CdS} = 7.9 \cdot 10^{-27}$ [32]), можно предположить протекание в реакционной смеси конкурирующих реакций их образования. Естественно любое изменение условий процесса: концентраций лигандов и солей металлов, pH раствора и температуры влияет на ход процесса осаждения как PbS, так и CdS, и, следовательно, отражается на соотношении скоростей осаждения этих сульфидов и их содержании в твердой фазе.

Проведенные исследования подтвердили тезис, что совместное осаждение свинца и кадмия, как и в случае индивидуальных сульфидов имеет гетерогенно-каталитический характер [34, 35]. С целью сравнительного определения каталитической активности твердых фаз PbS, CdS и $Cd_xPb_{1-x}S$ были проведены специальные эксперименты по химическому осаждению сульфидов свинца и кадмия в условиях контролируемой площади поверхности твердой фазы. С этой целью в реакционную смесь вводили навеску 6 г классифицированного стеклянного порошка, предварительно покрытого пленками PbS, CdS и $Cd_xPb_{1-x}S$. Стенки реакционного сосуда также предварительно покрывали пленкой соответствующего сульфида. В результате процесс осаждения как индивидуальных фаз сульфидов свинца и кадмия, так и твердого раствора на их основе удалось локализовать на межфазной поверхности “твердое-жидкое”. Результаты проведенных экспериментов приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, учитывая скорость превращения солей металлов в сульфиды, пленка сульфида свинца, предварительно нанесенная на стеклянный порошок, является более эффективным катализатором процесса осаждения (рис. 1а) по сравнению с предварительно нанесенным слоем CdS (рис. 1б). Слои твердого раствора по каталитической активности занимают промежуточное положение между фазами PbS и CdS.

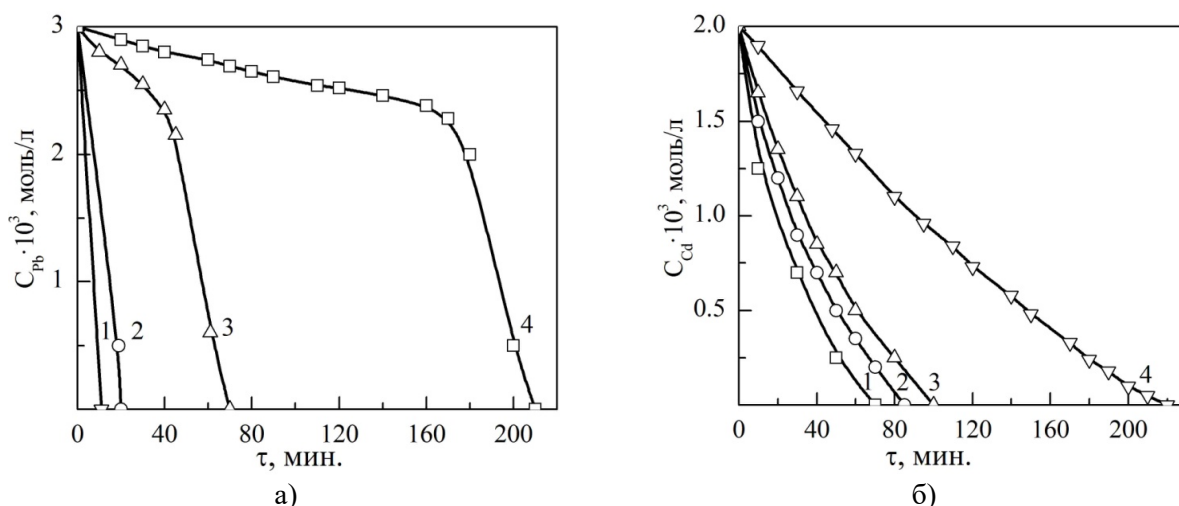


Рис. 1. Каталитическое влияние твердой фазы PbS (1), CdPbS (2), CdS (3) на скорость превращения соли свинца (а) и кадмия (б) в соответствующие сульфиды при их совместном осаждении; влияние чистого стеклянного порошка (4). Состав реакционной смеси, моль/л: $[PbAc_2] = 0.003$; $[CdCl_2] = 0.002$; $[NH_4OH] = 2.0$; $[Na_3(C_6H_7O_5)] = 0.1$; $[N_2H_4CS] = 0.4$. Температура 353K.

Эксперименты по химическому осаждению с предварительно введенными в реакционную смесь навесками стеклянного порошка, покрытого исследуемыми сульфидами, дали основание утверждать, что наличие в системе твердой фазы сульфида свинца в большей степени ускоряет реакцию осаждения как CdS, так и PbS. Кинетические кривые во всех случаях подчиняются уравнению реакции первого порядка относительно соли металла, а скорость реакции образования сульфидов пропорциональна площади поверхности введенной твердой фазы.

Значительный практический интерес представляло проведение кинетических исследований процесса осаждения сульфидов свинца и кадмия в условиях самопроизвольного зарождения и роста твердой фазы, осуществляемого из реакционной смеси, содержащей одновременно соли того и другого металла. В этом случае частицы твердой фазы, образующиеся в объеме реактора, будут формировать не только сульфидную пленку на поверхности подложки, но и интенсивно коагулируют с последующим образованием порошкообразного осадка.

Типичные кинетические кривые превращения соли свинца (а) и соли кадмия (б) в соответствующие сульфиды при их совместном осаждении из аммиачно-цитратной системы при различных температурах процесса приведены на рис. 2.

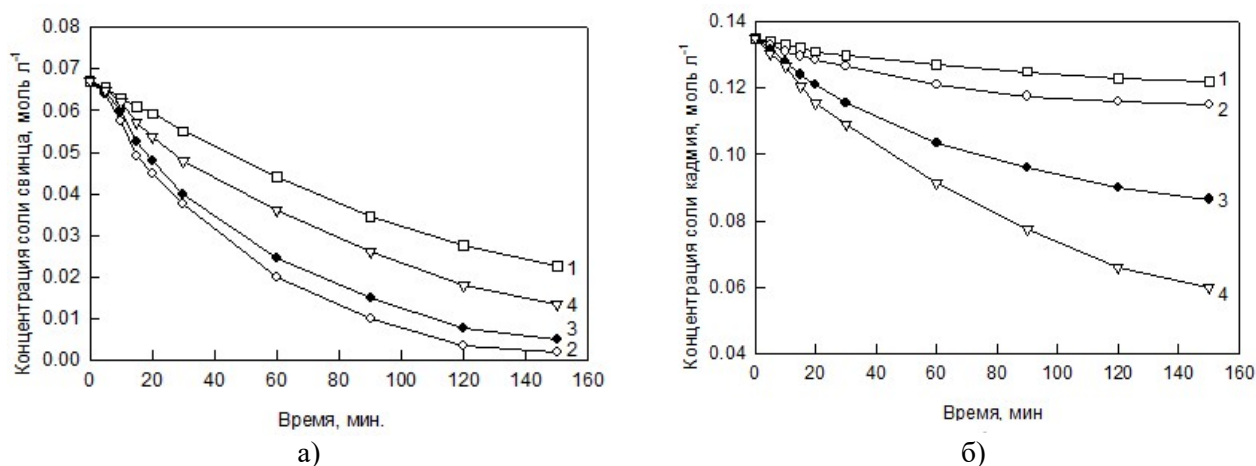


Рис. 2. Кинетические кривые превращения соли свинца в PbS (1,2,3,4) и соли кадмия в CdS (1',2',3',4') в реакционной смеси, содержащей, моль/л: $[PbAc_2] = 0.067$; $[CdCl_2] = 0.135$; $[NH_4OH] = 5.0$; $[Na_3(C_6H_7O_5)] = 0.4$; $[N_2H_4CS] = 0.7$ при температурах процесса 333 K (1, 1'), 343 K (2, 2'), 353 K (3, 3'), 358 K (4, 4').

Сравнение хода кинетических кривых превращения соли свинца в сульфид с аналогичными зависимостями, полученными при осаждении твердой фазы индивидуального PbS [34], показывает неоднозначный характер влияния температуры на образование сульфида свинца в присутствии соли кадмия. Сначала с ростом температуры наблюдается увеличение скорости осаждения PbS, а при $T > 343$ K происходит ее снижение. Установленный факт может быть связан как с конкурирующей реакцией одновременного образования сульфида кадмия, так и с влиянием на процесс хлорид-ионов, введенных с солью кадмия и ингибирующих процесс образования PbS за счет связывания свинца в малорастворимые хлориды и оксихлориды [32].

Как видно из кинетических кривых, начальная стадия образования PbS и CdS характеризуется выраженным индукционным периодом. Выведенные путем обработки экспериментальных данных формально-кинетические уравнения скоростей образования сульфидов свинца и кадмия в течение первых 15 минут процесса имеют следующий вид:

$$W_{PbS} = 3.5 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{173200}{RT}\right) C_{NH_4OH}^{6.5} C_{N_2H_4CS} C_{Cd^{2+}}^{2.2} C_{Pb^{2+}}^{0.7} \quad (1)$$

$$W_{CdS} = 4.7 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{68400}{RT}\right) C_{NH_4OH}^{-2.5} C_{N_2H_4CS} C_{Pb^{2+}}^{-1.1} \quad (2)$$

В целом выведенные уравнения представляют чисто гипотетический интерес, так как в этом временном интервале активную роль играют процессы зарождения и начальной стадии роста твердой фазы, которые отличаются многофакторностью и требуют специального изучения. Обращают на себя внимание значительные величины энергии активации осаждения сульфидов, особенно PbS, высокий частный порядок процесса по гидроксиду аммония, а также нулевой порядок по цитрату натрия. Из уравнений (1) и (2) также следует, что присутствие соли кадмия в реакционной смеси увеличивает скорость образования твердой фазы сульфида свинца, и наоборот, соль свинца оказывает заметное ингибирующее действие на процесс осаждения CdS.

Уравнения (1) и (2) не могут быть использованы для прогнозирования состава осаждаемой твердой фазы сульфидов металлов, учитывая особенности этого процесса на начальной стадии. Как видно из рис. 3, где приведены зависимости толщин пленок CdPbS от продолжительности процесса осаждения, начиная с 20-30 минут от начала процесса, формирование пленок происходит в относительно равновесных условиях при практически постоянной скорости роста.

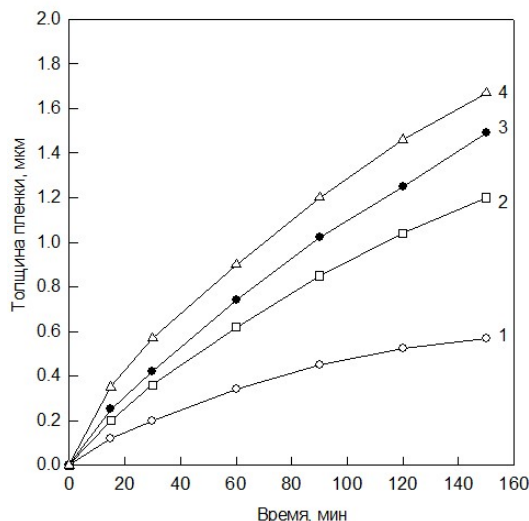


Рис. 3. Зависимость толщины пленки CdPbS от продолжительности процесса синтеза при варьировании концентрации гидроксида аммония (1, 3) и изменении температуры процесса (2, 3, 4). Состав реакционной смеси, моль/л: $[\text{PbAc}_2] = 0.067$; $[\text{CdCl}_2] = 0.135$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0.4$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.6$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 3.0$ (1); 4.5 (2). Температура процесса К: 343 (2); 353 (3); 358 (4).

Характер кинетических кривых осаждения сульфидов свинца и кадмия тиокарбамидом с увеличением длительности процесса как видно из рис. 2 отличается стремлением системы к достижению равновесной остаточной концентрации соли металла. Это является следствием накопления цианамида, как продукта разложения тиокарбамида, и образования малорастворимых цианамидов свинца и кадмия. Для оценки скорости процесса осаждения сульфидов в этих условиях более корректным является использование в кинетическом уравнении в качестве рабочих концентраций солей свинца и кадмия разности:

$$C_{\text{Me}} = C_{\tau} - C_p, \quad (3)$$

где C_{τ} , C_p — соответственно концентрации соли металла в момент времени τ и при достижении состояния равновесия.

Обработка кинетических зависимостей образования сульфидов с выводом формально-кинетических уравнений скоростей процессов была проведена для фактически линейных участков роста пленок, соответствующих временному интервалу 30-120 минут. Полученные уравнения для рассматриваемых условий с учетом (3) имеют следующий вид:

$$W_{\text{PbS}} = 1.6 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{35700}{RT}\right) C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.8} C_{\text{Na}_3\text{Cit}}^{-0.3} C_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}}^{0.9} C_{\text{CdCl}_2}^{-0.7} (C_{\tau}^{\text{Pb}} - C_p^{\text{Pb}}), \quad (4)$$

$$W_{\text{CdS}} = 1.3 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{41100}{RT}\right) C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.3} C_{\text{Na}_3\text{Cit}}^{0.1} C_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}}^{0.9} C_{\text{PbAc}_1}^{0.6} (C_{\tau}^{\text{Cd}} - C_p^{\text{Cd}}), \quad (5)$$

где C_{τ}^{Pb} , C_{τ}^{Cd} , C_p^{Pb} , C_p^{Cd} — концентрации солей свинца и кадмия соответственно в момент времени τ и при установлении равновесия в растворе.

Выведенные выражения интегрально описывают временное развитие процесса в тех условиях, в которых был выполнен эксперимент. Они согласуются с общими представлениями о характере процесса и позволяют прогнозировать ускорение реакций осаждения PbS и CdS с увеличением концентрации тиокарбамида, а также щелочности среды. Видно, что с ростом содержания цитрата натрия в реакционной смеси будет происходить ее замедление в случае образования твердой фазы сульфида свинца. Кроме того, следует отметить, что по сравнению с начальным периодом (см. уравнения (1) и (2)) происходит значительное снижение энергии активации образования сульфидов, особенно фазы PbS. Если влияние концентрации тиокарбамида, цитрата натрия и гидроксида аммония на этот процесс не требует особых комментариев, то воздействие на скорость образования индивидуального сульфида присутствующей соли конкурирующего металла следует пояснить, тем более, что характер этого воздействия для PbS и CdS противоположен. Ингибирующее влияние соли кадмия, присутствующей в реакционной

Полная исследовательская публикация Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Ваганова И.В. и Форостяная Н.А. смеси, на скорость образования PbS связано, вероятно, с введением в систему хлорид-ионов, роль которых в кинетике синтеза этого сульфида подробно рассмотрена в [34]. С другой стороны, повышение содержания соли свинца в растворе стимулирует процесс образования CdS, в первую очередь, за счет сильного катализирующего действия поверхности сульфида свинца на происходящую гетерогенную реакцию (рис. 1).

Поскольку исследуемый процесс химического осаждения протекает в кинетической области (об этом свидетельствуют значения энергий активации), эффективным параметром его регулирования является температура [30]. Существенное влияние на толщину пленочного покрытия помимо температуры процесса оказывает и концентрация гидроксида аммония. На приведенном выше рис. 3 продемонстрирована зависимость толщины совместно осажденных пленок от продолжительности процесса при температурах синтеза 343, 353, 358 К и различном содержании водного раствора аммиака в реакционной смеси. Толщины осажденных пленок CdPbS в течение 150 минут процесса в зависимости от условий находятся в пределах 0.6-1.7 мкм. Следует отметить при этом практически линейный рост толщины слоев во временном интервале 30-120 минут.

Выведенные формально-кинетические уравнения (4) и (5) могут быть использованы для прогнозирования состава твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, образующихся в системе, если ориентироваться на соотношение скоростей образования индивидуальных сульфидов свинца и кадмия. Логично предположить, что состав твердых растворов замещения связан со скоростями образования индивидуальных сульфидов соотношением:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{W_{PbS}}{W_{CdS}}, \quad (6)$$

где x – содержание CdS в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$.

Действительно, проведенные расчеты с использованием уравнений (4)-(6) в ряде случаев позволяют с относительно высокой точностью прогнозировать состав твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$. Покажем это на примере.

В таблице приведены для сравнения результаты расчета содержания CdS в мольных процентах в составе твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ и данные рентгеноструктурного анализа (РСА) пленок, осажденных на ситалловые подложки с использованием расчетных условий. Сравнительные данные приведены для совместно осажденных слоев CdS и PbS при трех различных температурах и в зависимости от продолжительности осаждения из реакционной смеси следующего состава, моль/л: $[PbAc_2] = 0.06$; $[CdCl_2] = 0.12$; $[Na_3Cit] = 0.4$; $[NH_4OH] = 4.5$; $[N_2H_4CS] = 0.65$.

Как видно из таблицы, сходимость расчетных и экспериментальных значений мольной доли кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$ для указанных выше условий проведения процесса осаждения вполне удовлетворительная. В большинстве случаев расхождение этих величин не превышает 10-12%, что позволяет делать достаточно надежный прогноз по конечному результату и задавать предварительные условия проведения процесса с целью получения пленок твердых растворов требуемого состава.

Таблица. Мольная доля кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$, рассчитанная с использованием уравнений (4)-(6), и данные рентгеноструктурного анализа (РСА) пленок осажденных в расчетных условиях при различной температуре синтеза и продолжительности процесса

Продолжительность осаждения, мин	Температура, К					
	343		353		358	
	Содержание кадмия, x					
	расчет	РСА	расчет	РСА	расчет	РСА
60	0.015	0.011	0.056	0.056	0.082	0.078
90	0.018	0.015	0.058	0.056	0.064	0.057
120	0.024	0.022	0.063	0.056	0.032	0.053

Отметим также, что в соответствии с фазовой диаграммой системы PbS-CdS содержание растворимой фазы CdS в кристаллической решетке сульфида свинца не превышает при 373 К $6.4 \cdot 10^{-4}$ моль.% [36]. В связи с этим полученные выше результаты по составу химически

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СООСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДОВ СВИНЦА ... 50-59
осажденных пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ говорят о присущей им аномально высокой степени пересыщения по замещающему компоненту. Как видно из таблицы, повышение температуры при прочих равных условиях способствует получению более обогащенных по CdS твердых растворов.

Выводы

1. В условиях контролирования поверхности твердой фазы установлено, что по возрастанию каталитической активности на процесс совместного химического осаждения сульфидов свинца и кадмия тиокарбамидом с целью получения пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, слои сульфидов располагаются в следующей последовательности: $\text{CdS} < \text{CdPbS} < \text{PbS}$.
2. Выявлены кинетические закономерности образования сульфидов свинца и кадмия при совместном присутствии солей этих металлов в цитратно-аммиачной реакционной смеси с составлением формально-кинетических уравнений скоростей процессов осаждения индивидуальных сульфидов, обеспечивающие возможность оценки содержания замещающего компонента CdS в твердом растворе $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в зависимости от концентрации реагентов и температуры процесса.
3. Продемонстрирована относительно высокая сходимость данных по содержанию CdS в структуре твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученных расчетным путем с использованием формально-кинетических уравнений скоростей процессов осаждения сульфидов свинца и кадмия, и результатов рентгеноструктурного анализа пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, что позволяет делать достаточно надежный прогноз по конечному результату их гидрохимического синтеза.
4. Полученные результаты по составу полученных совместным химическим осаждением CdS и PbS пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ с учетом взаимной растворимости, исходя из высокотемпературной фазовой диаграммы системы $\text{PbS}-\text{CdS}$, демонстрируют присущую им аномально высокую степень пересыщения по замещающему компоненту.

Литература

- [1] J. Hernandez-Borja, Y.V. Vorobiev, R. Ramirez-Bon. Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process. *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*. **2011**. Vol.95. No.7. P.1882-1888.
- [2] S. Seghaier, N. Kamoun, R. Birni, A.B. Amara. Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Mat. Chem. and Phys.* **2006**. Vol.97. No.1. P.71-80.
- [3] S.M. Ahmada, S.J. Kasima, L.A. Latif. Effects of thermal annealing on structural and optical properties of nanocrystalline $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ thin films prepared by CBD. *Jordan J. of Physics*. **2016**. Vol.9. No.2. P.113-122.
- [4] B.R. Sankapal, C.D. Lokhande. Effect of annealing on chemically deposited $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ composite thin films. *Mat. Chem. and Phys.* **2002**. Vol.74. No.2. P.126-133.
- [5] M. Bar, L. Weinhardt, C. Heske, H.-J. Muffler, E. Umbach, M.Ch. Lux-Steiner, Th.P. Niesen, F. Karg, Ch.-H. Fischer. Chemical insights into the $\text{Cd}^{2+}/\text{NH}_3$ treatment – An approach to explain the formation of Cd -compounds on $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ absorbers. *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*. **2006**. Vol.90. No.18-19. P.3151-3157.
- [6] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. Noufi, R. To. 19.9%-efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cell with 81,2% fill factor. *Prog. in Photovolt: Res. and Appl.* **2008**. Vol.16. No.3. P.235-239.
- [7] T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, C.Q. Wu, J. Britt, C. Wang. High efficiency thin film CdS/CdTe heterojunction solar cells. *J. of Cryst. Growth*. **1992**. Vol.117. No.1-4. P.1073-1076.
- [8] C. Ferekides, J. Britt. CdTe solar cells with efficiencies over 15%. *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*. **1994**. Vol.35. P.255-262.
- [9] Байрамов Б.Х., Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Якушев М.В. Влияние электронного облучения на фотоплетохроизм солнечных элементов $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. *Письма в ЖТФ*. **2005**. Т.31. В.16. С.49-58.
- [10] A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan. Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell. *Superlattices and Microstructures*. **2012**. Vol.52. P.816-823.

- [11] D.A. Caselli, C.Z. Ning. High-performance laterally-arranged multiple-bandgap solar cells using spatially composition-graded $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ nanowires on a single substrate: a design study. *Opt. Express*. **2011**. Vol.19. P.686-694.
- [12] S. Kumar, B. Bhattacharya. Variation of band gap in CdPbS with composition prepared by a precipitation technique. *Indian Journal of Pure and Appl. Phys.* **2005**. Vol.43. P.609-611.
- [13] M.A. Barote, A.A. Yadav, E.U. Masumdar. Effect of deposition parameters on growth and characterization of chemically deposited $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ thin films. *Chalcogenide letters*. **2011**. Vol.8. No.2. P.129-138.
- [14] M. Kamruzzman, R. Dutta, J. Podder. Synthesis and characterization of the as deposited $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Phys and Techn. of Semiconductors*. **2012**. Vol.46. No.7. P.979-983.
- [15] S.R. Deo, A.K. Singh, L. Deshmukh, L.J. Paliwal, R.S. Singh. Studies on structural, morphological and optical behavior of chemically deposited $\text{Cd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{S}$ thin films. *Optik-International J. for Light and Electron Optics*. **2015**. Vol.126 No.20. P.2311-2317.
- [16] P.L. Nichols, Zh. Liu, L. Yin, S. Turkdogan, F. Fan, C.Z. Ning. $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ alloy nanowires and heterostructures with simultaneous emission in mid-infrared and visible wavelengths. *Nano Lett.* **2015**. Vol.15. P.909-916.
- [17] E. Pentia, V. Draghici, G. Sarau, B. Mereu, L. Pintilie, F. Sava, M. Popescu. Structural, electrical, and photoelectrical properties of $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ thin films prepared by chemical bath deposition. *J. of the Electrochem. Society*. **2004**. Vol.151. No.11. P.G729-G733.
- [18] E. Rabinovich, E. Wachtel, G. Hodes. Chemical bath deposition of single – phase (Pb, Cd) S Solid solutions. *Thin solid films*. **2008**. Vol.517. P.737-744.
- [19] S.M. Ahmad, S.J. Kasim, L.A. Latif. Effects of thermal annealing on structural and optical properties of nanocrystalline $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ thin films prepared by CBD. *Jordan J. of Physics*. **2016**. Vol.9.No.2. P.113-122.
- [20] O.P. Moreno, M.C. Portillo, M.M. Flores, J.M. Juárez, G.A. Ávila, R.L. Morales, O.Z. Ángel. Properties of chemical bath deposited PbS Thin Films Doped with Cd^{2+} . *J. of Materials Science and Engineering A 1*. **2011**. P.759-767.
- [21] Китаев Г.А., Больщикова Т.П., Фофанов Г.М., Ятлова Л.Е., Горюхина Н.М. В кн. Кинетика и механизм образования твердой фазы. Сб. 170. Изд-во УПИ, Свердловск. **1968**. С.113.
- [22] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. *Екатеринбург: УрО РАН*. **2006**. 218с.
- [23] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов осаждением тимо- и селеномочевинной. *Журнал физической химии*. **2010**. Т.86. №8. С.1421-1426.
- [24] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Особенности зародышеобразования и механизм роста пленок сульфидов металлов при осаждении тиокарбамидом. *Изв.АН. Серия химическая*. **2014**. №7. С.1523-1532.
- [25] Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Гусев А.И. Влияние солей кадмия на состав и свойства осажденных пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. *Неорган. химия*. **2004**. Т.49. №7. С.1065-1071.
- [26] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Поликарпова Ю.С. Пленки пересыщенных твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, химически осажденные на пористом стекле, их структура и свойства. *Бутлеровские сообщения*. **2006**. Т.8. №1. С.54-61. ROI: jbc-01/06-8-1-54; [V.F. Markov, L.N. Maskaeva, J.S. Polikarpova. Films of supersaturated solid solutions of $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ chemically deposited on porous glass, their structure and properties. **2006**. Vol.8. No.1. P.54-61. ROI: jbc-02/06-8-1-54]
- [27] Маскаева Л.Н., Морозова И.М., Марков В.Ф., Полюдова Н.С. Влияние температурной предыстории раствора ацетата свинца на состав и морфологию химически осажденных пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. *Перспективные материалы*. **2008**. №2. С.81-86.
- [28] Форостяная Н.А. Маскаева Л.Н., Кутявина А.Д., Пономарева М.А., Рожина А.А., Михневич П.О., Марков В.Ф. Влияние лигандного фона реакционной смеси на формирование тонких пленок CdS - PbS гидрохимическим осаждением. *Бутлеровские сообщения*. **2016**. Т.46. №5. С.80-88. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/16-46-5-80; [N.A. Forostyanaya, L.N. Maskaeva, A.D. Kutyavina, M.A. Ponomareva, A.A. Rozhina, P.O. Mihnevich, and V.F. Markov. Chemical bath synthesis of metal chalcogenide films. Part 30. Influence of reaction mixture ligand background at the formation of CdS – PbS thin films by chemical bath deposition *Butlerov Communications*. **2016**. Vol.46. No.5. P.80-88. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/16-46-5-80]
- [29] Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Компьютерное моделирование процесса образования твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ гидрохимическим осаждением. *Вестник Южно-уральского университета. Химия*. **2013**. Т.5. №1. С.35-39.

- [30] Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высшая школа. 1990. 416с.
- [31] Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360с.
- [32] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 456с.
- [33] Маскаева Л.Н., Китаев Г.А., Жидкова Л.Г., Васюнина Л.Е. Исследование восстановления Cr(VI) полиолефинами. Журн. физич. химии. 1975. Т.69. №4. С.1042-1044.
- [34] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Китаев Г.А. Кинетика химического осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония, микроструктур и электрофизические свойства пленок. Журн. Прикладной химии. 2000. №7. С.1257-1259.
- [35] Марков В.Ф., Форостяная Н.А., Кутявина А.Д., Мокроусова О.А. Кинетические аспекты гидрохимического осаждения сульфида кадмия из растворов с различным лигандным фоном. Журнал общей химии. 2016. Т.86. Вып.10. С.1624-1632.
- [36] Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грицыв В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука. 1991. 256с.

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-01/17-49-3-50

The Digital Object Identifier – <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-49-3-50>

Thematic course: Chemical bath synthesis of metal chalcogenide films. Part 31.

Kinetic study of chemical co-deposition of lead and cadmium sulfides by thiocarbamide

© Larisa N. Maskaeva,^{1,2+} Vyatcheslav F. Markov,^{1,2*}

Irina V. Vaganova,² and Natalia A. Forostyanaya¹

¹ Physical and Colloid Chemistry Department, Ural Federal University Named After the First President of Russia B.N. Yeltsin. Mira St., 19. Yekaterinburg, 620002. Sverdlovsk Region. Russia.

Phone: +7 (343) 375-93-18. E-mail: mln@ural.ru

² Chemistry and Combustion Process Department, Ural State Fire Service Institute of Emergency Ministry of Russia. Mira St., 22. Yekaterinburg, 620022. Sverdlovsk Region. Russia. Phone: +7 (343) 360-81-68.

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: chemical deposition, thiocarbamide, kinetic study, lead sulfide, cadmium sulfide, formal kinetic equation, activation energy of chemical reaction, solid solution.

Abstract

Attention to $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ solid solution films has increased recently. They are challenging functional materials for optic and nanoelectronics, sensor engineering, and solar power engineering due to control of their electro physical properties. Among all the methods of producing $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ solid solution films, scientists prefer method of chemical deposition from aqueous medium because it excludes complex expensive equipment, heating to high temperatures and high-pressure atmospheres. Literature analysis shows that prevailing method is a compound approach to chemical deposition of solid solution thin films based on lead and cadmium sulfides. In the studies of thin film synthesis scientists from the Ural research school suggested kinetic thermodynamic method of prediction of individual metal chalcogenides chemical deposition. The kinetic study of PbS and CdS individual phases formation showed that kinetic curves have S-type shape that is typical for autocatalytic process where solid phase surface of corresponding sulfide plays the role of catalyst. In ammonium-citrated bath kinetic of PbS, CdS and $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ solid phase formation was studied in the conditions of controlled area of interphase surface that was presented by classified glass powder, preliminary covered with the layer of lead sulfide, cadmium sulfide or solid solution film based on them. It was determined that PbS film has higher catalytic effect, the lowest – the layer of CdS, $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ solid solution film has an intermediate position. By the kinetic study of co-deposition of lead and cadmium sulfides by thiocarbamide in the conditions of spontaneous solid phase formation, we derived formal kinetic equation of conversion speeds of lead and cadmium salts into PbS and CdS. The equations allow predicting compositions of $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ solid solutions based on the speed ratio. The experiment showed that the compositions of synthesized solid solution films $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($x \leq 0.22$) differ from calculated ones nothing more than 10-12%.