

Изменение состава и морфологии пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ при предварительном температурном воздействии на раствор ацетата свинца

Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков, И. М. Морозова, Н. С. Полудова

Установлено влияние предварительного нагрева до 368 К и охлаждения до 275 К водного раствора ацетата свинца, используемого в составе реакционной смеси, на кинетику гидрохимического осаждения PbS, состав и морфологию пленок твердых растворов замещения в системе PbS–CdS.

Введение

Интерес к твердым растворам замещения сульфидов металлов объясняется возможностью плавного варьирования их функциональных свойств за счет регулирования ширины запрещенной зоны. К числу перспективных материалов сенсорной техники относятся твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. На их основе могут быть изготовлены фотоприемники и фотоприемные устройства для систем контроля и автоматизации технологических процессов в различных областях техники, а также приборы с зарядной связью (ПЗС), совмещающие в себе функции детектирования излучения и процесс первичной обработки сигнала.

Индивидуальные сульфиды свинца и кадмия кристаллизуются в структурах различного типа: сульфид кадмия формирует кубическую решетку сфалерита $B3$ (пр. гр. $F43m$), его высокотемпературная модификация имеет гексагональную решетку вюрцита $B4$ (пр. гр. $P6_3mc$), а сульфид свинца решетку $B1$ (тип NaCl, пр. гр. $Fm3m$). Различия ионных радиусов металлов составляют около 24% [1]. Поэтому в системе CdS – PbS существует возможность образования лишь ограниченных твердых растворов замещения.

Известно достаточно большое число работ, экспериментально доказывающих формирование твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ на основе сульфида свинца. Как правило, в них использовали высокотемпературные методы синтеза [2, 3]. Диаграммы

фазовых равновесий в этой системе изучены довольно подробно [2, 4]. Характерным для них является незначительная растворимость сульфида кадмия в сульфиде свинца при низких температурах. Предельное содержание CdS в кристаллах галенита при 523 К по данным [5] составляет ~0,009 мол. %. Это свидетельствует о практическом отсутствии растворимости CdS в галените при температурах ниже 373 К. Однако использование в качестве метода синтеза гидрохимического осаждения позволяет получить метастабильные пересыщенные твердые растворы замещения в более широком диапазоне составов, чем следует из высокотемпературных диаграмм состояния [6 – 8].

В работе Китаева с сотрудниками [6] при 353 К были получены химически осажденные фоточувствительные пленки твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, содержание сульфида кадмия в которых находилось от 5,5 до 10,6 мол. %. В работе [7] нами описано получение пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, содержащих до 16 мол. % CdS. В исследовании [8] установлены основные физико-химические закономерности гидрохимического осаждения твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ широкого диапазона составов с рекомендациями по их прогнозируемому синтезу. Однако до последнего времени проблема воспроизводимости их состава и свойств остается одной из актуальных.

Известно, что водные растворы солей после предварительного нагрева или охлаждения могут

временно менять свои физико-химические свойства (рН, проводимость и т.д.), то есть обладают своеобразной “памятью” к термическому воздействию [9]. Поэтому можно ожидать, что температурное воздействие на водные растворы компонентов реакционной смеси, используемых при гидрохимическом синтезе сульфидов металлов и твердых растворов на их основе, может оказывать воздействие на состав, морфологию и свойства пересыщенных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$.

В работе [10] было установлено влияние предварительной температурной обработки раствора соли азотнокислого свинца на кинетику осаждения, структуру, электрофизические и сенсорные свойства пленок PbS. Синтез пленок проводился при 298 К как с использованием предварительно охлажденного до 275 К водного раствора соли $Pb(NO_3)_2$, так и после его предварительного нагрева до 369 К с последующим приведением их к температуре синтеза. Было установлено, что результаты температурных воздействий сохраняются в течение суток, оказывая значительное влияние на процесс гидрохимического осаждения слоев PbS. Поэтому можно предположить, что использование водного раствора соли свинца, в частности, ацетата, подвергнутого предварительному нагреву или охлаждению, окажет воздействие и на химическое осаждение твердых растворов в системе PbS – CdS.

Цель работы — изучение влияния предварительной температурной обработки раствора ацетата свинца на кинетику химического осаждения PbS, а также на состав и морфологию формируемых на его основе пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$.

Экспериментальная часть

Для гидрохимического синтеза твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ была выбрана реакционная смесь, содержащая ацетат свинца, хлорид кадмия, цитрат натрия, гидроксид аммония и тиомочевину. При этом цитрат-ионы выступали комплексообразующими агентами для свинца, а аммиак исполнял роль лиганда для кадмия и одновременно обеспечивал щелочную реакцию среды. Следует сказать, что образование свинцом и кадмием прочных комплексных соединений является необходимым условием формирования пленок их сульфидов. Для определения условий осаждения твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ в соответствии с методикой, описанной в [11], были проведены термодинамические расчеты и определены условия образования индивидуальных сульфидов свинца и кадмия, а также найдена область их совместного осаждения в используемой реак-

ционной смеси. Установлено, что совместное осаждение PbS и CdS возможно при $pH > 11$. Повышение температуры до 303 К несколько расширяет диапазон pH совместного осаждения PbS и CdS.

Гидрохимическое соосаждение сульфидов свинца и кадмия проводилось в кварцевых реакторах объемом 50 мл при температуре $303 \pm 0,5$ К на ситалловые подложки (марка СТ–32) при следующих концентрациях компонентов реакционной смеси: 0,02 М ацетата свинца, 0 – 0,06 М хлорида кадмия, 3,0 М водного раствора аммиака, 0,1 М цитрата натрия и 0,6 М тиомочевины. Длительность процесса осаждения пленок варьировали от 3 до 23 часов.

Кристаллическую структуру полученных слоев исследовали методом рентгеновской дифракции в $CuK_{\alpha 1,2}$ -излучении на дифрактометрах ДРОН–3, ДРОН–УМ1. Съемку проводили в интервале углов 2θ от 10° до 100° в режиме пошагового сканирования $0,02^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 5 с.

Рентгено-дисперсионный микроанализ проводили на микроанализаторе Superzond JSXA–733с (Япония), оснащенный энергодисперсионным спектрометром AN 10/85s (Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда $5 \cdot 10^{-9}$ А с использованием стандартных эталонов фирмы Link (Англия). Анализируемая площадь образца при каждом замере составляла 200 – 150 мкм. Электронно-микроскопические исследования пленок выполнены с помощью растрового электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JUS–5900 LV.

Для определения толщины пленок использовался оптический метод.

Изучение воздействия предварительной температурной обработки раствора ацетата свинца на кинетику осаждения PbS, структуру и морфологию совместно осажденных пленок сульфидов свинца и кадмия заключалось как в оценке влияния предварительного нагрева исходного 0,02 М водного раствора $Pb(CH_3COO)_2$ до 368 ± 1 К в закрытом объеме и последующей выдержке при этой температуре в течение 30 минут (раствор I), так и его предварительном охлаждении до 275 ± 1 К и выдержке в пределах указанного времени (раствор II). В последующем оба исследуемых раствора приводили к температуре 298 К, а затем использовали в составе реакционной смеси. Параллельно ставили серию контрольных опытов, в которых использовали раствор соли свинца, хранившийся не менее трех суток при 298 К (раствор III).

Кинетические закономерности превращения соли свинца в сульфид изучали методом анализа остаточной концентрации металла в растворе трилонометрическим титрованием.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые процесса образования твердой фазы сульфида свинца с использованием в составе реакционной ванны водного раствора ацетата свинца с различной температурной предысторией представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что процесс образования сульфида свинца идет интенсивнее в реакционной смеси, содержащей предварительно нагретый раствор соли свинца, а медленнее — при использовании предварительно охлажденного раствора соли. Обработка кинетических кривых позволила установить, что реакция образования PbS имеет первый порядок. Величина константы скорости реакции при использовании растворов I, II, III соответственно составила $2,41 \cdot 10^{-3}$, $1,49 \cdot 10^{-3}$, $1,94 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Полученные результаты требуют своего объяснения. Наряду с базисным рядом простых гидроксо-комплексов свинца в реакционной смеси присутствует также большой круг соединений полиядерного состава, являющихся следствием реакций конденсации [12]. Образующиеся ди-, три-, тетрамеры, а также более сложные полиядерные структуры переходят друг в друга при изменении внешних условий, создавая множество равновесных состояний. В соответствии с принципом Ле-Шателье основные изменения в растворе ацетата свинца можно описать следующими происходящими процессами: диссоциации полиядерных структур (преобладает при повышении температуры) и ассоциации гидроксокомплексов металла (происходит при снижении температуры) [13]. Взаимодействие гидратированных ионов между собой за счет

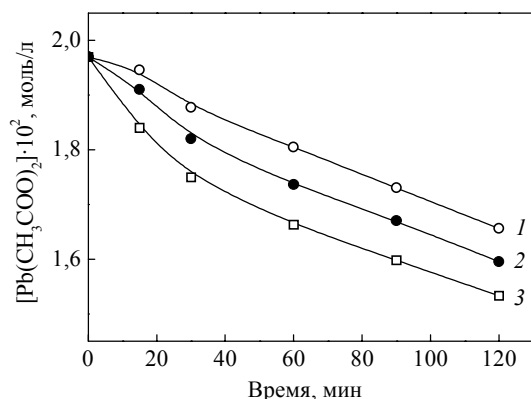


Рис. 1. Кинетические кривые осаждения PbS из реакционных смесей, содержащих водный раствор соли свинца, подвергнутый предварительному охлаждению до 275 К (1), нагреву до 368 К (2), выдержанный при 298 К (3). Состав реакционной ванны, моль/л: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,0197$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 3,0$, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,1$, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0,6$. Температура синтеза 303 К.

сил электростатической и ван-дер-ваальсовой природы будет способствовать также их конденсации вплоть до образования коллоидно-мицеллярных частиц. В то же время полиядерные комплексы и особенно многоатомные коллоидно-мицеллярные образования, имея сложное строение и пространственную структуру, не обладают способностью к быстрой трансформации из-за низкой скорости релаксационных процессов. Поэтому структура и состав новых образований, возникших в результате температурного воздействия, будет релаксировать на протяжении достаточно длительного времени, обеспечивая тем самым водному раствору соли свинца так называемую температурную “память”. Представление полученных кинетических данных в аррениусовских координатах ($\lg k - 1/T$) позволило оценить энергию активации этих процессов, которая составила 5,2 кДж/моль.

Установленное влияние предварительной температурной обработки водного раствора соли свинца на кинетику осаждения PbS может оказать определяющее воздействие на состав, структуру и морфологию твердых растворов замещения на его основе — $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Учитывая экстремальный характер зависимости содержания CdS в составе твердого раствора замещения от концентрации соли кадмия в реакционной смеси [8], было осуществлено соосаждение сульфидов свинца и кадмия при варьировании содержания соли кадмия в указанных выше пределах с использованием в составе реакционной ванны растворов ацетата свинца I, II и III. Полученные пленки имели толщину 300 – 500 нм.

При анализе рентгенограмм осажденных слоев в них была обнаружена только кубическая фаза PbS со структурой B1. Уменьшение его периода решетки в случае совместного осаждения сульфидов свинца и кадмия при замещении ионов свинца с радиусом 0,120 нм в решетке PbS на ионы кадмия, имеющие меньший радиус 0,097 нм [1], и было интерпретировано нами как образование твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.

Сравнительные данные по содержанию сульфида кадмия в твердом растворе $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученные с использованием значения псевдокубической решетки CdS ($a_{\text{CdS}} = 0,5516 \text{ нм}$) [14] при включении в состав реакционной смеси растворов солей свинца (I, II, III) в зависимости от концентрации хлорида кадмия, представлены на рис. 2. На всех трех кривых наблюдаются характерные точки экстремума. Из рисунка видно, что если в контрольном опыте максимальное содержание CdS в составе твердого раствора составило 3,0 мол. %, то при использовании предварительно нагретого раствора ацетата свинца

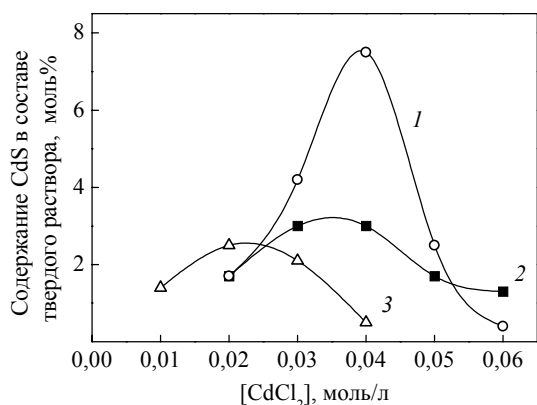
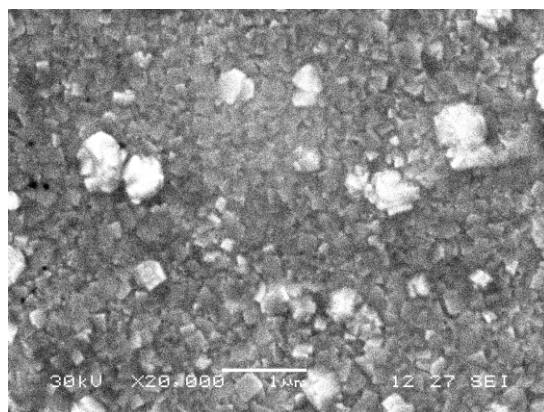


Рис. 2. Содержание сульфида кадмия в твердом растворе $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в зависимости от концентрации соли CdCl_2 в реакционной смеси, содержащей подвергнутый предварительной температурной обработке раствор ацетата свинца: нагрев (1), контрольный опыт (2), охлаждение (3). Состав реакционной смеси, моль/л: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,02$, $[\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,1$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 3,0$; $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0,6$. Температура синтеза — 303 К. Время синтеза — 23 часа.

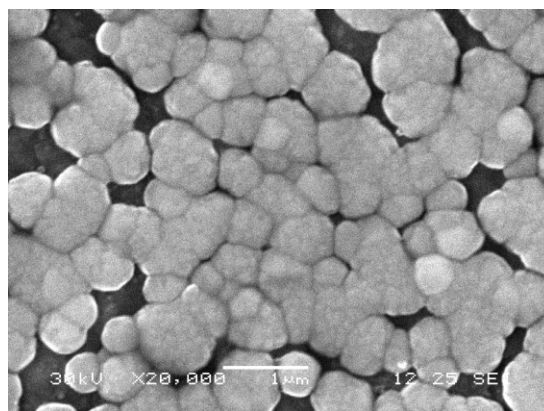
оно достигло 7,5 мол. % и снизилось до 2,5 мол. % при предварительном охлаждении раствора соли. Выявленные различия весьма значительны и намного превосходят возможную ошибку определения состава $\pm 0,4$ мол. %. Полученные твердые растворы следует отнести к сильно пересыщенным [4]. Следует отметить, что осажденные пленки помимо твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ со структурой B1 по результатам сопоставления данных элементного и рентгеновского анализов содержат рентгеноаморфный сульфид кадмия в количестве от ~2 до ~27 мол. %.

Пленки, осажденные при использовании предварительно нагретого раствора соли свинца, содержат только фазу твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, синтез, проведенный с использованием предварительно охлажденного ацетата свинца, помимо образования твердого раствора способствует включению в состав слоя до 27 % аморфного CdS.

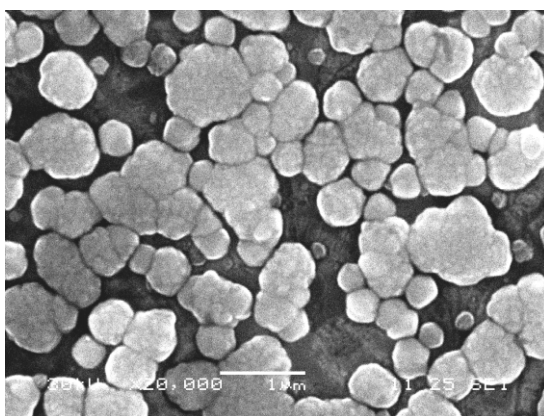
Различия в содержании сульфида кадмия в пленках твердого раствора сопровождаются изменениями



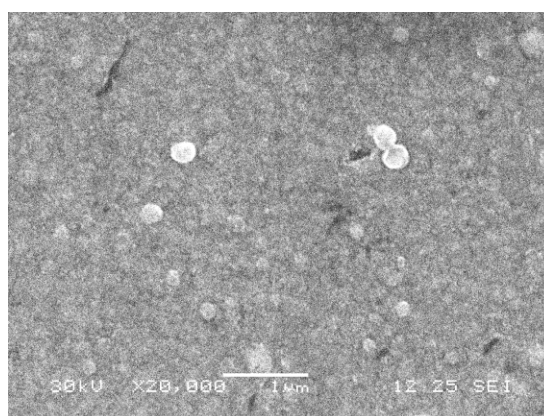
а



б



в



г

Рис. 3. Микрофотографии пленок: PbS (а), $\text{Cd}_{0,059}\text{Pb}_{0,941}\text{S}$ полученной в контрольном опыте (б), $\text{Cd}_{0,075}\text{Pb}_{0,925}\text{S}$ — при предварительном нагреве раствора ацетата свинца (в), $\text{Cd}_{0,005}\text{Pb}_{0,995}\text{S}$ — при предварительном охлаждении раствора ацетата свинца (г). Пленки PbS и $\text{Cd}_{0,075}\text{Pb}_{0,928}\text{S}_{0,987}$ однофазны; пленка $\text{Cd}_{0,059}\text{Pb}_{0,941}\text{S}_{0,987}$ содержит ~97 мол. % кубического твердого раствора $\text{Cd}_{0,03}\text{Pb}_{0,97}\text{S}$ и ~3 мол. % аморфного CdS; пленка $\text{Cd}_{0,273}\text{Pb}_{0,727}\text{S}_{0,981}$ содержит ~73 мол. % кубического твердого раствора $\text{Cd}_{0,005}\text{Pb}_{0,995}\text{S}$ и ~27 мол. % аморфного CdS.

и в их морфологии. Результаты электронномикроскопических исследований слоев $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных с различной температурной предысторией соли свинца, представлены на рис. 3. Осажденные слои во всех экспериментальных сериях формируются из сферических частиц, у которых не наблюдается четкой огранки кристаллов. Средний размер кристаллитов составил 0,92 мкм для пленок $Cd_{0,059}Pb_{0,941}S_{0,987}$ (использование раствора соли свинца III), 0,69 мкм для $Cd_{0,075}Pb_{0,925}S_{0,978}$ (использование раствора соли свинца I) и 0,38 мкм для $Cd_{0,273}Pb_{0,727}S_{0,981}$ (использование раствора соли свинца II).

Интересно, что максимальный размер микрокристаллов имеют слои, осажденные в контрольном опыте, а минимальный — пленки, полученные из реакционной смеси, содержащей предварительно охлажденный раствор ацетата свинца. Это, в первую очередь, является следствием различных условий зародышеобразования, вызванных изменением состава и структуры частиц свинца в растворе в результате испытанных воздействий.

Выводы

1. Исследованы кинетические особенности образования твердой фазы сульфида свинца из реакционных смесей, содержащих водный раствор ацетата свинца, подвергнутый предварительным охлаждению до 275 К и нагреву до 353 К.

2. Гидрохимическим соосаждением сульфидов свинца и кадмия при температуре 303 К получены тонкие пленки пересыщенных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ ($0,005 \leq x \leq 0,075$).

3. Установлено влияние предварительной температурной обработки водного раствора ацетата свинца на состав $Cd_xPb_{1-x}S$: с изменением температуры обработки с 275 до 368 К максимальное содержание CdS в составе твердого раствора увеличивается с 2,5 до 7,5 мол. %.

4. Характер предварительного температурного воздействия на раствор соли свинца, используемый для гидрохимического осаждения пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, оказывает влияние на их морфологию, изменяя средний размер кристаллитов в пределах 0,38 – 0,92 мкм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-08103-офи.

Литература

1. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат. 1973, 288 с.
2. Bethke P.M., Barton P.B. Sub solids relations in the system PbS – CdS. Amer. Miner., 1971, v. 56, no. 11 – 12, p. 2034 – 2039.
3. Calawa A.R., Mroczkowski J.A., Harman T.C. Preparation and properties of $Cd_xPb_{1-x}S$. J. Electron. Mat., 1972, v. 1, p. 191 – 201.
4. Олейник Г.С., Мизецкий Г.А., Низкова А.И. Фазовая диаграмма системы PbS – CdS. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1983, т. 19, № 11, с. 1799 – 1801.
5. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997, 500 с.
6. Китаев Г.А. О возможности получения смешанных соединений халькогенидов металлов химическим способом. Химия и физика халькогенидов. Свердловск, 1977, с. 107 – 110.
7. Китаев Г.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Синтез и исследование пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ различного состава. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1990, т. 26, № 2, с. 248 – 250.
8. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Китаев Г.А. Прогнозирование состава твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ при химическом осаждении из водных растворов. Неорганические материалы, 2000, т. 36, № 12, с. 1421 – 1423.
9. Залепухин И.Д., Залепухин В.Д. Физико-химические аспекты реакции водных систем на физические воздействия. Л.: Тр. Ленинград. Агрофизич. научно-исслед. ин-та, 1979, с. 178 – 181.
10. Петухова Т.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Воронин В.И. Температурная “память” водного раствора соли свинца: кинетика осаждения, структура и свойства пленок PbS. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007, № 2, с. 110 – 112.
11. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Расчет условий образования твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении. Ж. Конденсированные среды и межфазные границы, 2004, т. 6, № 4, с. 374 – 380.
12. Юсупов Р.А., Михайлов О.В. Глубокий ионный обмен в металлсульфидных имплантатах. Казань: Фэн, 2004, 220 с.
13. Слейбо У., Персон Т. Общая химия. М.: Мир, 1979, 555 с.
14. Чичагов А.В., Сипавина Л.В. Параметры ячеек твердых растворов. Справочник. М.: Наука, 1982, 171 с.

Маскаева Лариса Николаевна — Уральский государственный технический университет (г. Екатеринбург), доктор химических наук, профессор. Специалист в области физической и коллоидной химии.

Марков Вячеслав Филиппович — Уральский государственный технический университет (г. Екатеринбург), доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области физической и коллоидной химии.

Морозова Ирина Михайловна — Уральский государственный технический университет (г. Екатеринбург), аспирант.

Полюдова Наталья Сергеевна — Уральский государственный технический университет (г. Екатеринбург), студентка.