

## ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК PbS МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЯ РАСТВОРОВ ТИОМОЧЕВИННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА

© В. Н. Семенов<sup>1</sup>, Н. М. Овечкина<sup>2</sup>, М. Ю. Крысин<sup>1</sup>,  
В. В. Волков<sup>3</sup>, Т. В. Самофалова<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

<sup>2</sup> Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко,  
394036, г. Воронеж, ул. Студенческая, д. 10

<sup>3</sup> Воронежский государственный технический университет,  
394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84

\* E-mail: TSamofalova@bk.ru

Поступила в Редакцию 9 июля 2021 г.

После доработки 18 февраля 2022 г.

Принята к публикации 18 февраля 2022 г.

*Определены концентрационные области существования различных координационных соединений в системе  $PbCl_2-(NH_2)_2CS$  путем построения распределительных диаграмм и диаграмм преобладания комплексных форм в исходном растворе. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что при температурах осаждения 300–500°C пленки PbS кристаллизуются в кубической структуре, при этом параметр решетки этого соединения от температуры осаждения не зависит. Методом оптической спектроскопии определена ширина запрещенной зоны синтезированного PbS, составляющая 0.41–0.45 эВ для прямых разрешенных переходов.*

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения; комплексообразование; сульфид; спектры пропускания; рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0044461822020049, EDN: DDXKQLQ

Одним из доступных и экономичных методов получения полупроводниковых соединений с контролируемыми свойствами является пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке. Метод основан на термической деструкции этих соединений [1, 2].

Ранее было показано [3], что процессы, приводящие к формированию сульфида на нагретой подложке, начинаются уже в исходном растворе с образования ковалентной связи между катионом свинца и атомом серы  $(NH_2)_2CS$ . Для выяснения механизма

процесса осаждения слоев PbS с варьируемыми свойствами [4] необходимо знать не только состав образующихся комплексных форм, но и их количественное распределение в растворе.

Цель работы — изучение комплексообразования в водных растворах  $PbCl_2-(NH_2)_2CS$  и определение оптимальных концентрационных областей существования тиомочевинных комплексов, являющихся исходными соединениями при формировании пленок PbS методом пиролиза аэрозоля.

### Экспериментальная часть

Для получения координационных соединений и осаждения пленок PbS использовали чистые  $\text{PbCl}_2$  (ч., АО «Вектон») и  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  (ч., АО «Вектон»). Концентрация  $\text{PbCl}_2$  составляла  $2 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , а концентрацию  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  варьировали в интервале  $2 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

Элементный состав комплексов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV (JEOL Ltd). Погрешность определения содержания химических элементов в комплексе составляла  $\pm 3\%$ . Растворимость твердых координационных соединений определяли добавлением в 1 мл дистиллированной воды небольшими порциями тиомочевинного комплекса до выпадения его в осадок при температуре 25°C. Дистиллированная вода была получена на электрическом аквадистилляторе PHS AQUA 10 (ОАО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов»). Подготовку образцов к анализу проводили по методике.\* Значение растворимости комплекса  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$  составило  $2.3 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

Пленки PbS получали пиролизом аэрозоля водных растворов  $\text{PbCl}_2$ – $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  на нагретой подложке в интервале температур 300–500°C. В качестве подложки применяли стекло кварцевое оптическое марки «КВ» (АО «Гусевский стекольный завод имени Ф. Э. Дзержинского»). Подложка размещалась на плоской печи резистивного нагрева, температура в процессе напыления поддерживалась постоянной с колебаниями в пределах 1°C с помощью автоматической регулировки и контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Термопара была размещена внутри массивного стального покрытия печи непосредственно под подложкой. Аэрозоль раствора получали с помощью пневматической форсунки, причем газожидкостный факел направляли непосредственно на подложку. Газом-распылителем служил воздух.

Спектры пропускания осажденных пленок PbS регистрировали с помощью Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker) в диапазоне энергии квантов света  $h\nu$  0.31–0.62 эВ при переходе электронов из валентной зоны в зону проводимости. Согласно данным [5, 6], для PbS наблюдаются как прямые, так и непрямые оптические переходы. С использованием формулы Ламберта–Бугера из экспериментально полученных

спектров была рассчитана зависимость оптической плотности  $D$  от энергии квантов  $h\nu$ . Определение оптической ширины запрещенной зоны проводили путем экстраполяции к нулю линейных участков функций  $(D_{\text{нормир}})^{1/2} = f(h\nu)$  для прямых разрешенных переходов [6]. Погрешность определения ширины запрещенной зоны составляла  $\pm 0.02$  эВ. Также была проверена возможность обнаружения непрямых разрешенных переходов, для чего спектры строили в координатах  $(D_{\text{нормир}})^2 = f(h\nu)$ .

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре PANalytical EMPYREAN (PANalytical) (излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ). Погрешность определения параметра решетки не превышала 0.0003 нм. Фазовый состав пленок был выявлен при сравнении полученных из дифрактограмм значений межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  с табличными данными.\*\*

Построение срезов концентрационных зависимостей долей присутствующих в растворе комплексов ( $\alpha$ ) от исходных концентраций  $c_{\text{Pb}^{2+}}$  и  $c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}}$  осуществлялось с использованием прикладного пакета COMSOL Multiphysics методом Ньютона–Рафсона [7]. Доли всех присутствующих в растворе  $\text{PbCl}_2$ – $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  комплексных форм были найдены по соотношениям  $\alpha = \frac{[\ ]}{c_{\text{Pb}^{2+}}}$ , где [ ] — равновесная концентрация конкретных комплексов. Для нахождения экстремума концентраций солей одного из предикторов в ходе итерационного поиска в математической оболочке MATLAB построен многочлен, описывающий поведение исследуемой области в многомерном пространстве концентраций. Использование данного алгоритма с применением прикладного пакета позволило методом конечных элементов разрешить концентрационные зависимости без пропуска малых локальных областей соответствующих координационных соединений. Таким образом построены трехмерные распределительные диаграммы и сечения линий равных долей для 15 комплексных форм:  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ,  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_3^-$ ,  $\text{PbCl}_4^{2-}$ ,  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})]^{2+}$ ,  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4]^{2+}$ ,  $[\text{PbCl}((\text{NH}_2)_2\text{CS})]^+$ ,  $[\text{PbCl}_2((\text{NH}_2)_2\text{CS})]$ ,  $[\text{PbCl}_3((\text{NH}_2)_2\text{CS})]^-$ ,  $[\text{PbCl}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2]^+$ ,  $[\text{PbCl}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_3]^+$ ,  $[\text{PbCl}_2((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2]$ .

Методика построения диаграмм преобладания заключалась в определении концентрационных обла-

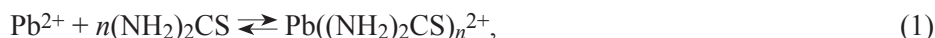
\* Елисеева Т. В., Воронюк И. В., Золотарева Л. В., Семенов В. Ф. Классические методы анализа. Практические работы по аналитической химии. Воронеж: Научная книга, 2016. С. 6–7.

\*\* Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996. N 01-077-0244.

стей доминирования конкретных комплексных ионов и фиксации точек (линий), в которых наблюдается равенство мольных долей преобладающих в водном растворе координационных соединений.

### Обсуждение результатов

В исходном растворе  $\text{PbCl}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CS}$  могут существовать следующие ионные равновесия [8, 9]:



где  $n$  и  $m = 1-4$ ,  $n + m = i = 2-4$ .

Как показано в работе [10], в данном случае гидроксокомплексы свинца не образуются.

Выражения для исходных концентраций катионов свинца,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  и анионов хлора могут быть записаны как

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = [\text{Pb}^{2+}] \left( 1 + \sum_{n=1}^4 K_n [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^n + \sum_{m=1}^4 K_m [\text{Cl}^-]^m + \sum_{i=2}^4 K_{nm} [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^n [\text{Cl}^-]^m \right), \quad (4)$$

$$c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} = [(\text{NH}_2)_2\text{CS}] \left\{ 1 + [\text{Pb}^{2+}] \left( \sum_{n=1}^4 n K_n [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^{n-1} + \sum_{i=2}^4 n K_{nm} [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^{n-1} [\text{Cl}^-]^m \right) \right\}, \quad (5)$$

$$c_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] \left\{ 1 + [\text{Pb}^{2+}] \left( \sum_{m=1}^4 m K_m [\text{Cl}^-]^{m-1} + \sum_{i=2}^4 m K_{nm} [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^n [\text{Cl}^-]^{m-1} \right) \right\}, \quad (6)$$

где  $[\text{Pb}^{2+}]$ ,  $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$  и  $[\text{Cl}^-]$  — равновесные концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  и ионов  $\text{Cl}^-$ ;  $K_n$  и  $K_m$  — константы устойчивости однороднолигандных тиомочевинных и хлоридных комплексов соответственно, образованных в результате реакций (1) и (2);  $K_{nm}$  — константы устойчивости разнолигандных комплексов согласно равновесию (3).

Значения констант  $K_n$  и  $K_m$  были взяты из работы,\*  $K_{nm}$  рассчитаны по формуле

$$\lg K_{nm} = \frac{n \lg K_n + m \lg K_m}{n + m} + \lg \frac{i!}{n!m!}. \quad (7)$$

Решением системы уравнений (4)–(6) были найдены равновесные концентрации  $[\text{Pb}^{2+}]$ ,  $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$  и  $[\text{Cl}^-]$  для различных соотношений концентраций  $c_{\text{Pb}^{2+}}:c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}}$ . Анализ полученных результатов показал, что в диапазоне долей от 0.3 до 0.85 формируются устойчивые комплексы  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4]^{2+}$  (рис. 1, 2).

Поскольку в первую очередь нас интересовало формирование координационных соединений, во внутреннюю сферу которых входит  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , в качестве примера приводим распределительную диаграмму  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4]^{2+}$ , составляющего наибольшую до-

лю тиомочевинных комплексов в растворе  $\text{PbCl}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CS}$  (рис. 1).

Также была построена диаграмма преобладания различных комплексов в исследуемом растворе (рис. 3). Такое графическое изображение наиболее информативно, так как позволяет конкретизировать концентрационные интервалы доминирования определенных комплексных форм и выбирать области формирования тиомочевинных координационных соединений, являющихся промежуточным звеном в процессе формирования пленок PbS.

По данным,\*\* растворимость  $\text{PbCl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$  составляет  $4 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (пунктирная линия на диаграмме (рис. 3). Это позволяет выделить комплексные формы, реально существующие в водном растворе  $\text{PbCl}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CS}$  при  $25^\circ\text{C}$  (область диаграммы выше пунктирной линии). Данная диаграмма справедлива в области концентраций  $c_{\text{Pb}^{2+}} 1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Формирование тиомочевинных прекурсоров  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4]^{2+}$  происходит в интервале концентраций  $c_{\text{Pb}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  и  $c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} = 1.1 \cdot 10^{-1}$ – $1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (рис. 3). В других концентрационных интервалах доминируют аква- и хлоридные комплексы  $\text{PbCl}^+$ , присутствие которых при термодеструкции будет способствовать вхождению в состав пленок PbS нежелательных примесей.

\* Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Т. 3 / Под ред. С. А. Симановой. СПб: АНО НПО «Профессионал», 2004. С. 118.

\*\* Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. М.: Современная школа, 2005. С. 404.

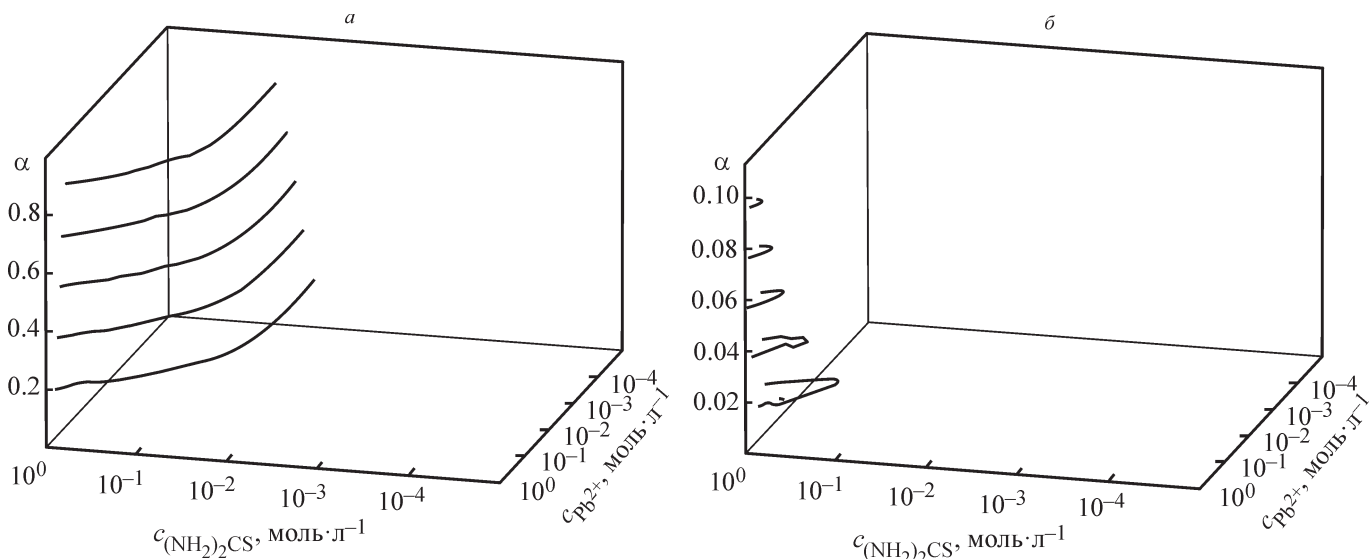


Рис. 1. Трехмерные распределительные диаграммы комплексов [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (а) и [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (б).

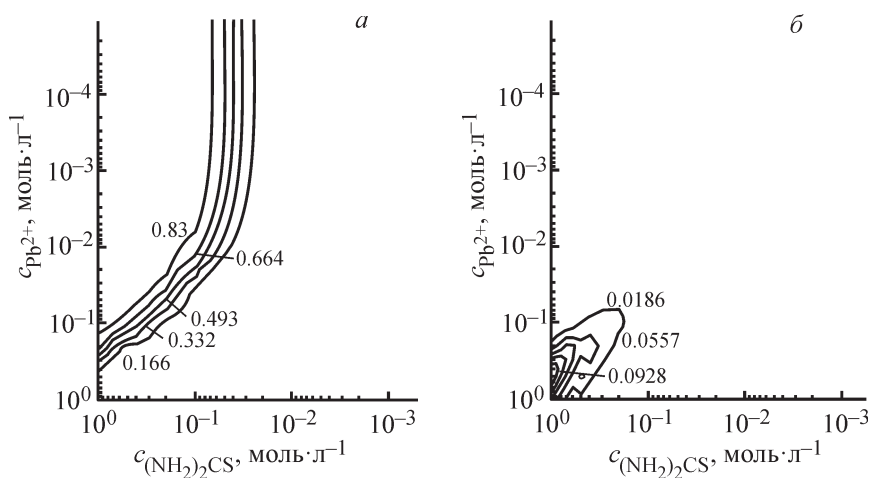


Рис. 2. Сечения линий равных долей комплекса [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (а) и [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (б).

Следует отметить, что при попадании распыляемого раствора на нагретую подложку происходит испарение воды, приводящее к возрастанию концентрации раствора и выпадению осадка [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], и ионные равновесия в этом случае нарушаются. О присутствии этого комплекса свидетельствует ИК-спектроскопия осадков, полученных из горячих более концентрированных (c<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> = 7.5·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>) растворов PbCl<sub>2</sub>–(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS с различным молярным соотношением компонентов [10]. Состав этого осаждаемого комплекса остается постоянным даже при четырехкратном избытке (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS. Образование комплексной формы [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> методом ИК-спектроскопии не обнаружено. Результаты элементного анализа осадков, полученных при различном соотношении исходных компонентов,

также свидетельствуют о выделении комплекса [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (табл. 1).

При всех соотношениях c<sub>Pb<sup>2+</sup></sub>:c(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS наблюдается практически двукратный избыток ионов хлора и серы по отношению к комплексообразователю Pb<sup>2+</sup>. Хотя доля [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] в исходном растворе не превышает 0.1, а доля комплексной формы [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> равна 0.83 (рис. 2) при определенных концентрационных интервалах, процесс формирования PbS в связи с малой растворимостью [Pb((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] будет контролироваться термодеструкцией этого нейтрального комплекса.

Таким образом, в водном растворе PbCl<sub>2</sub>–(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS формируется координационное соединение, в котором (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS входит во внутреннюю сферу. Можно предполагать, что при осаждении пленок методом

Таблица 1

Состав тиомочевинных комплексов свинца, выпавших в осадок из растворов  $PbCl_2$  ( $c = 7.5 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) с различным молярным соотношением  $(NH_2)_2CS$

Соотношение $c_{Pb^{2+}}:c_{(NH_2)_2CS}$	Содержание элемента, ат%			Содержание элемента на 1 атом Pb	
	Pb	S	Cl	S	Cl
1:1	3.86	7.50	7.82	2.03	1.94
1:2	4.09	8.50	8.40	2.07	2.05
1:3	4.26	9.10	9.02	2.13	2.11
1:4	3.61	7.67	7.31	2.12	2.02
1:5	4.34	9.37	8.73	2.15	2.01

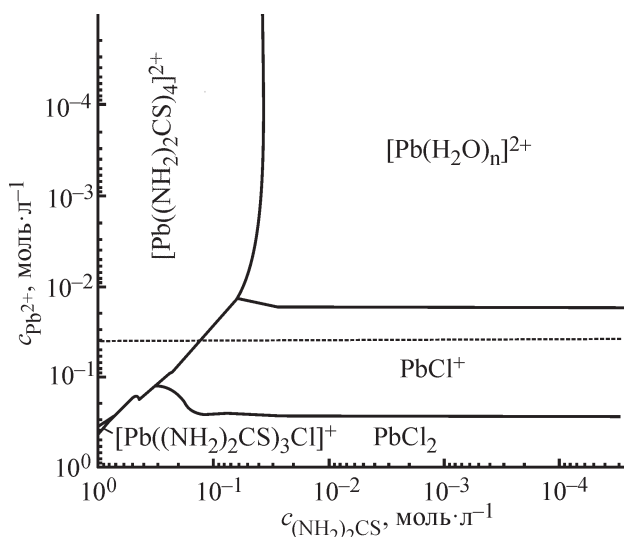


Рис. 3. Диаграмма преобладания различных комплексов в водном растворе  $PbCl_2-(NH_2)_2CS$ .

пиролиза аэрозоля  $(NH_2)_2CS$  связывается с катионом металла донорным атомом серы уже в исходном растворе. Формирование фрагментов структуры сульфида происходит во внутренней сфере координационного соединения, образующегося при взаимодействии соли металла и  $(NH_2)_2CS$  без участия вспомогательных реагентов, как, например, в методе химического осаждения [8, 11–13]. Разложение координационных соединений иона свинца с  $(NH_2)_2CS$  на нагретой подложке приводит к выделению термически наиболее устойчивого продукта — PbS.

Результаты оптических исследований полученных пленок PbS показали, что соотношение компонентов в распыляемом растворе практически не влияет на значение ширины запрещенной зоны  $E_{пр}$  (табл. 2) и хорошо совпадает с литературными данными [5, 6]. Следует отметить, что край фундаментального поглощения наилучшим образом спрямляется в коорди-

Таблица 2

Значения ширины запрещенной зоны пленок PbS

Соотношение $c_{Pb^{2+}}:c_{(NH_2)_2CS}$	$E_{пр}$ , эВ
1:1	0.41
1:2	0.43
1:3	0.45
1:4	0.44

натах  $D^{1/2} = f(h\nu)$ , что отвечает прямым разрешенным переходам.

Данные рентгенофазового анализа (табл. 3) однозначно свидетельствуют о том, что осаждаются слои PbS кубической структуры, структурного типа NaCl. При увеличении температуры осаждения появление в пленке примеси PbO не наблюдается, и параметр решетки сульфида практически не изменяется. Пленки сульфида, полученные химическим осаждением [12–14], также характеризуются кубической структурой. Нужно отметить, что использование  $Pb(NO_3)_2$  в качестве исходной соли приводит к частичному окислению PbS до оксида.

В работах [15, 16] проведено детальное исследование кристаллической структуры пленок PbS и показано, что они могут кристаллизоваться в кубической структуре, приближающейся к типу  $D0_3$ , с распределением атомов серы между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями. Преимущественно заняты октаэдрические позиции, отвечающие структурному типу B1 (NaCl), поэтому можно говорить о том, что полученные в [15, 16] результаты отвечают сильнодефектной структуре B1 с высокой концентрацией как вакансий серы в регулярных октаэдрических позициях, так и междоузельных атомов серы в тетраэдрических позициях.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния и параметр решетки в пленках PbS, осажденных из  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$  при разных температурах

Отнесение	Данные литературы*		300°C		350°C		400°C		450°C		500°C	
	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %
111	0.3425	84	0.3426	14.1	0.3459	22.4	0.3486	11.2	0.3425	14	0.3484	9.6
200	0.2966	100	0.2966	100	0.2997	100	0.3011	100	0.2966	100	0.3012	100
220	0.2097	57	0.2100	7.4	0.2110	11.5	0.2110	7.2	0.2097	6	0.2116	5.5
311	0.1788	35	0.1792	4.7	0.1799	8.8	0.1798	6.5	0.1798	5	0.1801	4.1
400	0.1483	10	0.1483	5.8	0.1489	6.3	0.1488	5.2	0.1483	6	0.1490	6.2
Параметр решетки			0.5936 ± 3		0.5936 ± 3		0.5933 ± 2		0.5933 ± 2		0.5934 ± 3	

\* Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Т. 3 / Под ред. С. А. Симановой. СПб: АНО НПО «Профессионал», 2004.

### Выводы

Распределительные диаграммы, построенные по результатам расчета ионных равновесий в водных растворах  $\text{PbCl}_2-(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  при комнатной температуре, позволили установить, что в интервале концентраций  $c_{\text{Pb}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  и  $c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} = 1.1 \cdot 10^{-1} - 1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , пригодных для осаждения PbS методом пиролиза аэрозоля, доминирует комплекс  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4]^{2+}$ . Однако при температурах осаждения пленок 300–500°C равновесие должно смещаться в сторону образования малорастворимого координационного соединения  $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ , хотя его доля в водном растворе не превышает 10%.

По данным спектров пропускания пленок сульфида были определены значения ширины запрещенной зоны PbS для прямых переходов (0.41–0.45 эВ). Соотношения исходных компонентов в растворе практически не влияют на это значение. Рентгенофазовый анализ показал, что из растворов тиомочевинных комплексов свинца образуется PbS кубической структуры. С ростом температуры осаждения от 300 до 500°C параметр кристаллической решетки PbS практически не изменяется.

### Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

В. Н. Семенов и Н. М. Овечкина разработали методику эксперимента; Н. М. Овечкина синтезировала образцы тиомочевинных координационных соединений, определила их растворимость и элементный состав по данным сканирующей электронной микроскопии; В. В. Волков проводил теоретический расчет процесса комплексообразования в растворе  $\text{PbCl}_2-(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , построение распределительных диаграмм и диаграмм преобладания различных комплексных форм, а также анализ и интерпретацию полученных данных совместно с В. Н. Семеновым и М. Ю. Крысиным; Т. В. Самофалова синтезировала пленки PbS, провела изучение оптических свойств, а также кристаллической структуры и фазового состава полученных образцов.

### Информация об авторах

Семенов Виктор Николаевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>

Овечкина Надежда Митрофановна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5841-0403>

Волков Виталий Витальевич, к.ф.-м.н., доц.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1114-984X>

Крысин Михаил Юрьевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-8935>

Самофалова Татьяна Владимировна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-42774536>

### Список литературы

- [1] Krunks M., Mellikov E. Metal sulfide thin films by chemical spray pyrolysis // Proceedings of SPIE. 2001. V. 4415. P. 60–65. <https://doi.org/10.1117/12.425472>

- [2] Егоров Н. Б., Ерёмин Л. П., Ларионов А. М., Усов В. Ф. Термолиз тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1374–1380 [Egorov N. B., Usov V. F., Eremin L. P., Larionov A. M. Thermolysis of lead thiosulfate thiourea complexes // Inorg. Mater. 2010. V. 46. N 11. P. 1248–1253. <https://doi.org/10.1134/S0020168510110166>].
- [3] Кожевникова Н. С., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н. Химическое осаждение сульфидов металлов водных растворов: от тонких пленок до коллоидных частиц // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1752–1766. <https://doi.org/10.31857/S0044453720120134> [Kozhevnikova N. S., Markov V. F., Maskaeva L. N. Chemical deposition of metal sulfides from aqueous solutions: From thin films to colloidal particles // Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94. N 12. P. 2399–2412. <https://doi.org/10.1134/S0036024420120134>].
- [4] Марков В. Ф., Шнайдер А. В., Миронов М. П., Дьяков В. Ф., Маскаева Л. Н. Получение высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbS, осажденных из галогенидсодержащих растворов // Перспективы материалов. 2008. № 3. С. 28–32.
- [5] Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Гусев А. И. Оптические свойства наноструктурированных пленок сульфида свинца с кубической структурой D0<sub>3</sub> // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 12. С. 1621–1627 [Sadovnikov S. I., Kozhevnikova N. S., Gusev A. I. Optical properties of nanostructured lead sulfide films with a D0<sub>3</sub> cubic structure // Semiconductors. 2011. V. 45. N 12. P. 1559–1570. <https://doi.org/10.1134/S1063782611120116>].
- [6] Ахмедов О. Р., Гусейналиев М. Г., Абдуллаев Н. А., Абдуллаев Н. М., Бабаев С. С., Кусумов Н. А. Оптические свойства тонких пленок PbS // ФТП. 2016. Т. 50. № 1. С. 51–54 [Akhmedov O. R., Guseinaliyev M. G., Abdullaev N. A., Abdullaev N. M., Babaev S. S., Kasumov N. A. Optical properties of PbS thin films // Semiconductors. 2016. V. 50. N 1. P. 50–53. <https://doi.org/10.1134/S1063782616010036>].
- [7] Малозёмов В. Н., Тамасян Г. Ш. О направлении наискорейшего спуска // Вестн. СПбГУ. Прикл. математика. Информатика. Процессы управления. 2019. Т. 15. Вып. 4. С. 489–501. <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2019.406>
- [8] Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 15–49.
- [9] Семенов В. Н., Нечаева Л. С., Овечкина Н. М., Волков В. В. Формирование координационных соединений в системе Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS // Вестн. Башкир. ун-та. 2014. Т. 19. № 3. С. 817–822.
- [10] Семенов В. Н., Овечкина Н. М. Формирование пленок SnS, SnS<sub>2</sub> и PbS из тиомочевинных координационных соединений // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 12. С. 1950–1956 [Semenov V. N., Ovechkina N. M. Formation of SnS, SnS<sub>2</sub>, and PbS films from thiourea coordination compounds // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 12. P. 2033–2039].
- [11] Sonavane D. K., Jare S. K., Kathare R. V., Bulakhe R. N., Shim J. J. Chemical synthesis of PbS thin films and its physicochemical properties // Mater. Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 7743–7747. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2017.11.451>
- [12] Navale S. T., Bandgar D. K., Chougule M. A., Patil V. B. Facile method of preparation of PbS films for NO<sub>2</sub> detection // RSC Advances. 2014. N 5. P. 6518–6527. <https://doi.org/10.1039/C4RA15644G>
- [13] Tohidi T., Jamshidi-Ghaleh K., Namdar A., Abdi-Ghaleh R. Comparative studies on the structural, morphological, optical, and electrical properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition using two different bath compositions // Mater. Sci. Semicon. Process. 2014. V. 25. P. 197–206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.11.028>
- [14] Bhatt S. V., Deshpande M., Soni B. H., Garg N., Chaki S. Chemical bath deposition of lead sulphide (PbS) thin film and their characterization // Solid State Phenom. 2014. V. 209. P. 111–115. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.209.111>
- [15] Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 7. С. 731–758 [Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Nanostructured lead sulfide: Synthesis, structure and properties // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. N 7. P. 731–758. <https://doi.org/10.1070/RCR4594>].
- [16] Sadovnikov S. I., Gusev A. I. Structure and properties of PbS films // J. Alloys Compd. 2013. V. 573. P. 65–75. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.03.290>