

## Кинетико-термодинамическое моделирование гидрохимического осаждения пленок PbS(Nd,I)

© Боков<sup>1</sup> Тимофей Сергеевич, Бискаев<sup>1</sup> Григорий Сергеевич,  
Поздин<sup>1</sup> Андрей Владимирович, Маскаева<sup>1,2\*</sup> Лариса Николаевна

<sup>1</sup> Кафедра физической и коллоидной химии. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002. Свердловская область. Россия. Тел.: +7 (343) 375-93-18. E-mail: l.n.maskaeva@urfu.ru

<sup>2</sup> Уральский институт ГПС МЧС России. ул. Мира, 22. г. Екатеринбург, 620022. Свердловская область. Россия. Тел.: +7 (343) 360-81-68.

\*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** гидрохимическое осаждение, сульфид свинца, неодим, ионные равновесия, концентрационные области образования, кинетические исследования, морфология.

### Аннотация

Сульфид свинца PbS является одним из наиболее востребованных и перспективных узкозонных полупроводниковых материалов для создания высокоэффективных термоэлектрических преобразователей, солнечных элементов с высоким коэффициентом полезного действия, сенсоров для обнаружения следовых концентраций токсичных соединений в газовой и водной средах. Особую привлекательность среди химических методов имеет осаждение из растворов, отличающееся помимо простоты технологического оформления и высокой экономичности, возможностью легирования пленок PbS редкоземельными элементами в процессе их синтеза, улучшая функциональные свойства. Предварительно на основе анализа ионных равновесий в системе «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – NdCl<sub>3</sub> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – NH<sub>4</sub>OH – NH<sub>4</sub>I – (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS» определены преобладающие комплексные формы металлов и концентрационные области образования PbS и сопутствующих гидроксидных фаз – Pb(OH)<sub>2</sub> и Nd(OH)<sub>3</sub>. Показано, что образование сульфида неодима маловероятно, при этом возможно включение гидроксида неодима Nd(OH)<sub>3</sub> в состав пленки PbS в виде легирующей примеси. Кинетическими исследованиями показано, что скорость образования твердой фазы сульфида свинца снижается в ряду PbS → PbS(Nd) → PbS(I) → PbS(Nd, I). Об этом свидетельствует уменьшение эффективной константы скорости реакции с  $2.7 \cdot 10^{-3}$  до  $\sim 5.6 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Электронно-микроскопическими исследованиями химически осажденных пленок PbS(Nd,I) показано, что увеличение концентрации NH<sub>4</sub>I от 0.05 до 0.15 моль/л сопровождается уменьшением размеров кристаллитов от ~200-400 до ~100-250 нм и повышением однородности микроструктуры.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Боков Т.С., Бискаев Г.С., Поздин А.В., Маскаева Л.Н. Кинетико-термодинамическое моделирование гидрохимического осаждения пленок PbS(Nd,I). *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.86. №5. С.1-14. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-1

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Боков Т.С., Бискаев Г.С., Поздин А.В., Маскаева Л.Н. Кинетико-термодинамическое моделирование гидрохимического осаждения пленок PbS(Nd,I). *Бутлеровские сообщения А*. 2026. Т.13. №2. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-1/ROI-jbc-A/26-13-2-5 (Russian)

### The output for citing the English online version of the article:

Timofey S. Bokov, Grigory S. Biskaev, Andrey V. Pozdin, Larisa N. Maskaeva. Kinetic-thermodynamic modeling of hydrochemical deposition of PbS(Nd,I) films. *Butlerov Communications A*. 2026. Vol.13. No.2. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-1/ROI-jbc-A/26-13-2-5

### Литература

- [1] R. Bai, D. Kumar, S. Chaudhary, D.K. Pandya. Highly crystalline p-PbS thin films with tunable optical and hole transport parameters by chemical bath deposition. *Acta Materialia*. 2017. Vol.131. P.11-21. DOI:10.1016/j.actamat.2017.03.062

- [2] M. Kord, K. Hedayati, M. Farhadi. Green synthesis and characterization of flower-like PbS and metal-doped nanostructures via hydrothermal method. *Main Group Metal Chemistry*. **2017**. Vol.40. Iss.1-2. P.35-40. DOI:10.1515/mgmc-2016-0046
- [3] S. Dogan, T. Bielewicz, V. Lebedeva, C. Klinke. Photovoltaic effect in individual asymmetrically contacted lead sulfide nanosheets. *Nanoscale*. **2015**. Vol.7. Iss.11. P.4875-4883. DOI:10.1039/C4NR06957A
- [4] Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Воронин В.И., Поздин А.В., Борисова Е.С., Анохина И.А. Структурные характеристики и фотоэлектрические свойства химически осажденных пленок PbS, легированных йодом. *Неорганические материалы*. **2023**. Т.59. №4. С.363-373. [L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, E.S. Borisova, I.A. Anohina. Structural characteristics and photoelectric properties of chemically deposited iodine-doped PbS films. *Inorganic Materials*. **2023**. Vol.59. Iss.4. P.363-373. (Russian)]. DOI:10.31857/S0002337X23040061
- [5] R.B. Schoolar, J.R. Dixon. Optical constants of lead sulfide in the fundamental absorption edge region. *Physical Review*. **1965**. Vol.137. Iss.2A. P.A667. DOI:10.1103/PhysRev.137.A667
- [6] A.N. Fouda, M. Marzook, H.M. Abd El-Khalek, S. Ahmed, E.A. Eid, A.B. El Basaty. Structural and optical characterization of chemically deposited PbS thin films. *Silicon*. **2017**. Vol.9. Iss.6. P.809-816. DOI:10.1007/s12633-015-9399-z
- [7] S.M. Ali, M.S. AlGarawi, S. Aldawood, S.A. Al Salman, S.S. AlGamdi. Influence of gamma irradiation on the properties of PbS thin films. *Radiation Physics and Chemistry*. **2020**. Vol.171. P.108732. DOI:10.1016/j.radphyschem.2020.108732
- [8] E.M. Larramendi, O. Calzadilla, A. Gonzalez-Arias, E. Hernandez, J. Ruiz-Garcia. Effect of surface structure on photosensitivity in chemically deposited PbS thin films. *Thin Solid Films*. **2001**. Vol.389. Iss.1-2. P.301-306. DOI:10.1016/S0040-6090(01)00815-X
- [9] C. Abarbanel, R. Shneck, Z. Dashevsky, S. Rotman. The development of infrared photosensitive material based on polycrystalline PbS films. *MRS Proceedings*. **2000**. Vol.607. P.353. DOI:10.1557/PROC-607-353
- [10] P.M. Khanzode, D.I. Halge, V.N. Narwade, J.W. Dadge, K.A. Bogle. Highly photoresponsive visible light photodetector using nano PbS thin film on paper. *Optik*. **2021**. Vol.226. P.165933. DOI:10.1016/j.ijleo.2020.165933
- [11] P.M. Khanzode, D.I. Halge, V.N. Narwade, K.D. More, S.U.R. Begum, S. Taha, S. Jejurikar, K.A. Bogle. Paper based photo-detector using nano-crystalline lead sulfide thin film. *AIP Conference Proceedings*. **2020**. Vol.2269. Iss.1. P.030104. DOI:10.1063/5.0019617
- [12] N.F. Shaafi, S.K. Muzakir, S.B. Aziz, M.F.Z. Kadir, S. Thanakodi. The effect of activated carbon additives on lead sulphide thin film for solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*. **2021**. Vol.864. P.158117. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.158117
- [13] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Шнайдер А.В., Сарыева Р.Х. Фотодетекторы на основе галогенсодержащих пленок сульфида свинца для извещателей пламени. *Техносферная безопасность*. **2015**. №1. С.32-37. [V.F. Markov, L.N. Maskaeva, A.V. Schneider, R.Kh. Saryeva. Photodetectors based on halogen-containing lead sulfide films for flame detectors. *Technosphere Safety*. **2015**. Iss.1. P.32-37. (Russian)]
- [14] B. Jiang, X.Liu, Q. Wang, J. Cui, B. Jia, Y. Zhu, J. Feng, Y. Qiu, M. Gu, Z. Ge, J. He. Realizing high-efficiency power generation in low-cost PbS-based thermoelectric materials. *Energy & Environmental Science*. **2020**. Vol.13. Iss.2. P.579-591. DOI:10.1039/C9EE03410B
- [15] T. Fu. Research on gas-sensing properties of lead sulfide-based sensor for detection of NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2009**. Vol.140. Iss.1. P.116-121. DOI:10.1016/j.snb.2009.03.075
- [16] T.V. Beatriceveena, E. Prabhu, A.S. Sree Rama Murthy, V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar. Highly selective PbS thin film based ammonia sensor for inert ambient: In-situ Hall and photoelectron studies. *Applied Surface Science*. **2018**. Vol.456. P.430-436. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.06.145
- [17] A. Hamedein, A.A. Aboud, W.M.A. El Roubi, M.D. Khan, A.A. Farghali, M.H. Khedr, N. Revaprasadu. Effect of La doping on the structural and gas sensing properties of PbS thin films deposited by spray pyrolysis. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **2021**. Vol.1046. P.012026. DOI:10.1088/1757-899x/1046/1/012026
- [18] Актаев Е.К., Абдула Ж., Касым А., Мустафаева А., Тайшыбеков А. Дистанционный контроль загрязнения атмосферы физическим методом. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. **2017**. №5-2. С.201-205. [E.K. Aktayev, Zh. Abdula, A. Kasym, A. Mustafayeva, A. Taishybekov. Remote monitoring of atmospheric pollution by a physical method. *International Journal of Applied and Basic Research*. **2017**. Iss.5-2. P.201-205. (Russian)]
- [19] K. Paulraj, S. Ramaswamy, N. Chidhambaram, H. Algarni, M. Shkir, S. AlFaify. Investigation of samarium-doped PbS thin films fabricated using nebulizer spray technique for photosensing

- applications. *Superlattices and Microstructures*. **2020**. Vol.148. P.106723.  
DOI:10.1016/j.spmi.2020.106723
- [20] Смагин М.С. О некоторых перспективных разработках приборов ночного видения, чувствительных в коротковолновой области инфракрасного диапазона. *Датчики и системы*. **2015**. №5. С.43-47. [M.S. Smagin. On some promising developments in night vision devices sensitive to shortwave infrared wavelengths. *Sensors and Systems*. **2015**. Iss.5. P.43-47. (Russian)]
- [21] Ураков А.Л., Фишер Е.Л. Температурное контрастирование тканей тела человека улучшает их инфракрасную визуализацию. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. **2016**. №6-5. С.884-886. [A.L. Urakov, E.L. Fisher. Thermal contrasting of human tissues improves their infrared imaging. *International Journal of Applied and Fundamental Research*. **2016**. Iss.6-5. P.884-886. (Russian)]
- [22] E.S. Bozin, C.D. Malliakas, P. Souvatzis, et al. Entropically stabilized local dipole formation in lead chalcogenides. *Science*. **2010**. Vol.330. P.1660-1663. DOI: 10.1126/science.1192759
- [23] Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа AIVBVI. *Успехи физических наук*. **1985**. Т.145. №1. С.51-86. [V.I. Kaidanov, Yu.I. Ravich. Deep and resonant states in IV-VI semiconductors. *Advances in Physical Sciences*. **1985**. Vol.145. Iss.1. P.51-86. (Russian)]. DOI:10.3367/UFNr.0145.198501b.0051
- [24] Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца. *Успехи физических наук*. **2002**. Т.172. №8. С.875-906. [B.A. Volkov, L.I. Ryabova, D.R. Khohlov. Variable-valence impurities in lead telluride-based solid solutions. *Advances in Physical Sciences*. **2002**. Vol.172. Iss.8. P.875-906. (Russian)]
- [25] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*. **2008**. Vol. 321. Iss.5888. P.554-557.
- [26] Алексеева Т.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Третьякова Н.А. Влияние катионных составляющих реакционной смеси на кинетику, структуру и свойства тонких пленок сульфида свинца. *Бутлеровские сообщения*. **2009**. Т.17. №3. С.13-21. [T.A. Alekseeva, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, N.A. Tretyakova. The influence of cationic components of the reaction mixture on the kinetics, structure, and properties of thin films of lead sulfide. *Butlerov Communications*. **2009**. Vol.17. Iss.3. P.13-21. (Russian)]
- [27] M.C. Portillo, X. Mathew, H.J. Santiesteban, M.P. Castillo, O.P. Moreno. Growth and characterization of nanocrystalline PbS:Li thin films. *Superlattices and Microstructures*. **2016**. Vol.98. P.242-252. DOI:10.1016/j.spmi.2016.08.032
- [28] C. Rajashree, A.R. Balu, V.S. Nagarethinam. Enhancement in the physical properties of spray deposited nanostructured ternary PbMgS thin films towards optoelectronic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2016**. Vol.27. P.5070-5078. DOI:10.1007/s10854-016-4396-6
- [29] A. Gassoumi, S. Alleg, N. Kamoun-Turki. Influencing the structural, microstructural and optical properties of PbS nanocrystalline thin films by Mg<sup>2+</sup> doping. *Journal of Molecular Structure*. **2016**. Vol.1116. P.67-71. DOI:10.1016/j.molstruc.2016.03.007
- [30] Y. Yücel, B. Beleli. The role of high Mg level as a dopant on the PbS nanostructures grown by the CBD method. *Materials Research Express*. **2018**. Vol.5. P.056408. DOI:10.1088/2053-1591/aac469
- [31] Маскаева Л.Н., Мостовщикова Е.В., Марков В.Ф., Воронин В.И. Структурные, оптические и фоточувствительные свойства пленок PbS, осажденных в присутствии CaCl<sub>2</sub>. *Физика и техника полупроводников*. **2019**. Т.53. №2. С.174-180. [L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, V.F. Markov, V.I. Voronin. Structural, optical, and photosensitive properties of PbS films deposited in the presence of CaCl<sub>2</sub>. *Semiconductor Physics and Engineering*. **2019**. Vol.53. Iss.2. P.174-180. (Russian)] DOI:10.21883/FTP.2019.02.47095.8907
- [32] E. Yücel, Y. Yücel. Effect of doping concentration on the structural, morphological and optical properties of Ca-doped PbS thin films grown by CBD. *Optik*. **2017**. Vol.142. P.82-89. DOI:10.1016/j.ijleo.2017.04.104
- [33] E. Yücel, Y. Yücel. Fabrication and characterization of Sr-doped PbS thin films grown by CBD. *Ceramics International*. **2017**. Vol.43. Iss.1. P.407-413. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.09.173
- [34] Маскаева Л.Н., Богатова П.С., Марков В.Ф., Кутявина А.Д., Бабченко Ю.А. Влияние ионов Sr<sup>2+</sup> на кинетику осаждения, состав и морфологию тонких пленок PbS. *Бутлеровские сообщения*. **2019**. Т.58. №5. С.141-148. [L.N. Maskaeva, P.S. Bogatova, V.F. Markov, A.D. Kutuyavina, Yu.A. Babchenko. Effect of Sr<sup>2+</sup> ions on the deposition kinetics, composition and morphology of PbS thin films. *Butlerov communications*. **2019**. Vol.58. Iss.5. P.141-148. (Russian)]
- [35] Маскаева Л.Н., Мостовщикова Е.В., Воронин В.И., Лекомцева Е.Э., Богатова П.С., Марков В.Ф. Структура, оптические и фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца, легированных стронцием и барием. *Физика и техника полупроводников*. **2020**. Т.54. №10. С.1041-1051. [L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, E.A. Lekomceva, P.S. Bogatova, V.F. Markov.

- Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Боков Т.С., Бискаев Г.С., Поздин А.В., Маскаева Л.Н.  
Structure, optical, and photoelectric properties of lead sulfide films doped with strontium and barium. *Semiconductor Physics and Engineering*. **2020**. Vol.54. Iss.10. P.1041-1051. (Russian)]. DOI:10.21883/FTP.2020.10.49941.9448
- [36] Маскаева Л.Н., Мостовщикова Е.В., Воронин В.И., Поздин А.В., Селянин И.О., Анохина И.А., Марков В.Ф. Структурные и электрофизические свойства пленок PbS, легированных Cr<sup>3+</sup> в процессе химического осаждения. *Физика и техника полупроводников*. **2021**. Т.55. №10. С.937-946. [L.N. Maskaeva E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, I.O. Selyanin, I.A. Anohina, V.F. Markov. Structural and electrical properties of PbS films doped with Cr<sup>3+</sup> by chemical vapor deposition. *Semiconductor Physics and Engineering*. **2021**. Vol.55. Iss.10. P.937-946. (Russian)]. DOI:10.21883/FTP.2021.10.51448.9680
- [37] N.A. Okereke. Study of the Optical, Electrical, Structural and Morphological Properties of Electrodeposited Lead Manganese Sulphide (PbMnS) Thin Film Semiconductors for Possible Device Applications. *Journal of Modern Materials*. **2021**. Vol.8. Iss.1. P.40-51. DOI:10.21467/JMM.8.1.40-51
- [38] E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, L.N. Maskaeva, I.V. Vaganova, N.A. Chufarova, V.P. Glazkov. Lead sulfide films with low iron doping: correlation between iron position and optical properties evolution. *Journal of Alloys and Compounds*. **2021**. Vol.852. P.156932. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.156932
- [39] A. Ekinçi, Ö.Şahin, S. Horoz. Chemical bath deposition of Co-doped PbS thin films for solar cell application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2020**. Vol.31. Iss.2. P.1210-1215. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.156932
- [40] Маскаева Л.Н., Мостовщикова Е.В., Марков В.Ф., Воронин В.И., Поздин А.В., Селянин И.О., Михайлова А.И. Химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные кобальтом. *Физика и техника полупроводников*. **2021**. Т.55. №11. С.1049-1058. [L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, V.F. Markov, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, I.O. Selyanin, A.I. Mikhailova. Chemically deposited cobalt-doped lead sulfide films. *Semiconductor Physics and Engineering*. **2021**. Vol.55. Iss.11. P.1049-1058. (Russian)]. DOI:10.21883/FTP.2021.11.51560.9706
- [41] M.A. Mora-Ramírez, M. Chávez Portillo, A. Reyes Díaz, O.P. Portillo Moreno. Synthesis, characterization and optical properties of Co<sup>2+</sup> doped PbS nanocrystals. *Optik*. **2021**. Vol.238. P.166629. DOI:10.1016/j.ijleo.2021.166629
- [42] L.N. Maskaeva, A.V. Pozdin, E.V. Mostovshchikova, V.F. Markov, O.S. Eltsov, V.I. Voronin, I.V. Baklanova, P.N. Mushnikov. Low-temperature one-pot synthesis of nickel and iodine-doped photosensitive thin films of lead (II) sulfide. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2025**. Vol.36. Iss.26. P.1730. DOI:10.1007/s10854-025-15816-6
- [43] Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Хушея Т.А.Н., Яцык И.В. Необычная зависимость формы линий в спектрах электронного парамагнитного резонанса ионов Gd<sup>3+</sup> в полупроводнике Pb<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>S от микроволновой мощности: параметры формы и возможная природа эффекта. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. **2021**. Т.85. №12. С.1682-1687. [V.A. Ulanov, R.R. Zainullin, T.A.N. Huscheya, I.V. Yacik. Unusual dependence of line shapes in the electron paramagnetic resonance spectra of Gd<sup>3+</sup> ions in the Pb<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>S semiconductor on microwave power: shape parameters and possible nature of the effect. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physical Series*. **2021**. Vol.85. Iss.12. P.1682-1687. (Russian)]
- [44] A.J. Kenyon, Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum electronics*. **2002**. Vol.26. Iss.4-5. P.225-284. DOI:10.1016/S0079-6727(02)00
- [45] I.R. Jha. Rare Earth materials. Properties and applications. *CRC press*. **2014**. P.371. DOI:10.1201/b17045
- [46] Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А. Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. **2020**. №6. С.4-23. [V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov, K.V. Petrova, N.A. Korotkova. Current trends in the use of rare earth metals and their compounds in the production of magnetic and luminescent materials. *Universities News. Non-ferrous Metallurgy*. **2020**. Iss.6. P.4-23. (Russian)]. DOI:10.17073/0021-3438-2020-6-4-23
- [47] Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А. Современные направления использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов. *Цветные металлы*. **2020**. №11. С.54-62. [V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov, K.V. Petrova, N.A. Korotkova. Current uses of rare earth metals and their compounds in metallurgy and optical materials production. *Non-ferrous metals*. **2020**. Iss.11. P.54-62. (Russian)]. DOI:10.17580/tsm.2020.11.08
- [48] Бажукова И.Н., Пустоваров В.А., Мышкина А.В., Улитко М.В. Люминесцентные наноматериалы, допированные редкоземельными ионами, и перспективы их биомедицинского применения (обзор). *Оптика и спектроскопия*. **2020**. Т.128. №12. С.1938-1957. [I.N. Bazhukova, V.A. Pustovarov, A.V. Myshkina, M.V. Ulitko. Luminescent nanomaterials doped with rare earth ions and

- prospects for their biomedical applications (review). *Optics and Spectroscopy*. **2020**. Vol.128. Iss.12. P.1938-1957. (Russian)]. DOI:10.1134/S0030400X20120875
- [49] H. Brunckova, et al. Luminescence properties of neodymium, samarium, and europium niobate and tantalate thin films. *Luminescence*. **2022**. Vol.37. P.642. DOI:10.1002/bio.4205
- [50] Короткова Н.А., Петрова К.В., Барановская В.Б., Доронина М.С. Применение масс-спектральных методов для аналитического контроля функциональных материалов на основе редкоземельных металлов. *Аналитика и контроль*. **2024**. Т.28. №3. С.231-243. [N.A. Korotkova, K.V. Petrova, V.B. Baranovskaya, M.S. Doronina. Application of mass spectral methods for analytical control of functional materials based on rare earth metals. *Analytics and Control*. **2024**. Т.28. №3. С.231-243. (Russian)]. DOI:10.15826/analitika.2024.28.3.001
- [51] Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Яцык И.В., Хушея Т.А.Н. Взаимная зависимость свойств примесных ионов  $Mn^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  в узкозонном полупроводнике  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$ : исследование методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. *Известия РАН. Серия физическая*. **2021**. Т.85. №12. С.1688-1693. [V.A. Ulanov, R.R. Zainullin, I.V. Yacik, T.A.N. Huscheya. Mutual dependence of the properties of  $Mn^{2+}$  and  $Gd^{3+}$  impurity ions in the narrow-gap semiconductor  $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$ : a study by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physical Series*. **2021**. Vol.85. Iss.12. С.1688-1693. (Russian)]. DOI:10.31857/S036767652112036X
- [52] M. Shkir, K.V. Chandekar, M.M. Hossain, B. Palanivel, N. Ahmed, I.M. Ashraf, H.H. Somoily, H. Algarni, S. Alfaify. Enhanced dielectric and electrical properties of PbS nanostructures facilely synthesized by low-cost chemical route: an effect of Ce doping concentrations. *Mater. Chem. Phys*. **2022**. Vol.278. P.125626. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.125626
- [53] S. Ravishankar, A.R. Balu, V.S. Nagarethinam. Effect of  $Gd^{3+}$  Ions on the Thermal Behavior, Optical, Electrical and Magnetic Properties of PbS Thin Films. *J. Electron. Mater.* **2018**. Vol.47. P.1271-1278. DOI:10.1007/s11664-017-5910-1
- [54] K. Paulraj, S. Ramaswamy, S. Saravanakumar, et al. Comprehensive study on nebulizer-spray-pyrolyzed Eu-doped PbS thin films for optoelectronic applications. *J. Electron. Mater.* **2020**. Vol.49. P.5439-5448. DOI:10.1007/s11664-020-08267-8
- [55] S.Chitra Devi, B. Sowmiya Devi, A.R. Balu, K. Devendran, M. Suganya, M. Sriramraj. Improved Haacke's quality factor, third order nonlinear susceptibility and specific capacitance realized for PbS thin films through  $La^{3+}$  doping. *Ceramics International*. **2023**. Vol.49. Iss.21. P.33793-33803. DOI:10.1016/j.ceramint.2023.08.072
- [56] K. Paulraj, S. Ramasamy, N. Chidambaram, H. Algarani, M. Shkir, S. Alfaify. Investigation of samarium-doped PbS thin films for photosensing applications. *Superlattice. Microst.* **2020**. Vol.148. P.1067723. DOI:10.1016/j.spmi.2020.106723
- [57] K. Paulraj, S. Ramaswamy, I. S. Yahia, A. M. Alshehri, H. H. Somoily, Hyun-Seok Kim, A. Kathalingam. Praseodymium doped PbS thin films for optoelectronic applications prepared by nebulizer spray pyrolysis. *Applied Physics A*. **2020**. Vol.126. P.503. DOI:10.1007/s00339-020-03686-0
- [58] K.V. Chandekar, et al. Comparative study of Pr-doped PbS nanostructures facilely synthesized for optoelectronic applications. *Solid State Sci.* **2021**. Vol.122. P.106773. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2021.106773
- [59] L.F. Koao, Fekadu Gashaw Hone, F.B. Dejene. Synthesis and characterization of PbS nanowires doped with  $Tb^{3+}$  Ions by using chemical bath deposition method. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. **2019**. Vol.10. Iss.1. P.1-7. DOI:10.1007/s40097-019-00323-y
- [60] S. Chitra Devi, T. Sivalingam, S. Rajashabala. Structural, optical and nonlinear optical properties of Nd-doped PbS thin films. *Optical Materials*. **2020**. Vol.107. P.110048
- [61] R. Karthikeyan, K. Elangovan, V. Senthilkumar. Influence of rare earth (Nd) doping on optical and electrical properties of PbS nanostructures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2021**. Vol.32. P.12345-12352
- [62] C. Naşcu, V. Vomir, I. Pop, V. Ionescu, R. Grecu. The Study of Lead Sulphide Films. VI. Influence of Oxidants on the Chemically Deposited PbS Thin Films. *Mater. Sci. Eng. B*. **1996**. Vol.41. P.235-240. DOI:10.1016/S0921-5107(96)01611-X
- [63] Markov V.F., Maskaeva L.N., Mostovshchikova E.V., Voronin V.I., Pozdin A.V., Beltseva A.V., Selyanin I.O., Baklanova I.V., Anokhina I.A. The influence of iodide addition on the composition, morphology, crystal structure, and semiconductor and photoelectric properties of PbS films. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2022**. Vol.24. Iss.26. P.1608-16100. DOI:10.1039/D2CP01815B
- [64] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия. **1989**. 448с. [Handbook of Analytical Chemistry. Textbook. Edited by Yu.Yu. Lurie. Moscow: Khimiya. **1989**. 448p. (Russian)]
- [65] J.A. Dean. Lange's Handbook of Chemistry. Sixteenth Edition. New York: McGraw-Hill Education. **2005**. 1293p.

- [66] M.A. Brown, *et al.* Aqueous complexation of citrate with neodymium(III) and americium(III): a study by potentiometry, absorption spectrophotometry, microcalorimetry, and XAFS. *Dalton Transactions*. **2014**. Vol.43. Iss.17. P.6446-6454. DOI:10.1039/C4DT00343H
- [67] S. Cotton. Lanthanide and actinide chemistry. *Chichester: Wiley*. **2006**. Vol.2006263.
- [68] Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Янович Е.А. Создание Nd-содержащего жидкого органического сцинтиллятора, очистка NdCl<sub>3</sub> и ЛАБа от Th. *У, препринт ИЯИ РАН*. **2016**. Т.1427. С.2016. [I.R. Barabanov, G.Y. Novikova, E.A. Yanovich. Creation of an Nd-containing liquid organic scintillator, purification of NdCl<sub>3</sub> and LAB from Th. *U, preprint of INR RAS*. **2016**. Vol.1427. P.2016. (Russian)].
- [69] J.N. Butler. Ionic equilibrium. *London: Addison-Wesley publishing company*. **1964**. 576p.
- [70] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Виноградова Т.В. Температурная зависимость констант ионизации цианамиды и ее влияние на область образования халькогенидов металлов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. **2002**. №1. С.84-86. [V.F. Markov, L.N. Maskaeva, T.V. Vinogradova. Temperature dependence of cyanamide ionization constants and its influence on the formation region of metal chalcogenides. *Condensed Matter and Interfaces*. **2002**. Iss.1. P.84-86. (Russian)].
- [71] W.D. Judge, G. Azimi. Recent progress in impurity removal during rare earth element processing: A review. *Hydrometallurgy*. **2020**. Vol.196. P.105435. DOI:10.1016/j.hydromet.2020.105435.
- [72] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. *Екатеринбург: УрО РАН*. **2006**. 210с. [Handbook of Hydrochemical deposition of metal sulfide films: modeling and experiment. Edited by V.F. Markov, *et al. Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*. **2006**. 210p. (Russian)]
- [73] Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. *Химия*. **1965**. Т.1008. [Handbook of Chemist. Volume 3. Chemical Equilibrium and Kinetics. Properties of Solutions. Electrode Processes. Edited by B.P. Nikolskii, *et al. Chemistry*. **1965**. Vol.1008. (Russian)]
- [74] Timofey S. Bokov, Grigory S. Biskaev, Andrey V. Pozdin, Larisa N. Maskaeva. Kinetic-thermodynamic modeling of hydrochemical deposition of PbS(Nd,I) films. *Butlerov Communications A*. **2026**. Vol.13. No.2. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-1/ROI-jbc-A/26-13-2-5
- [75] Боков Т.С., Бискаев Г.С., Поздин А.В., Маскаева Л.Н. Кинетико-термодинамическое моделирование гидрохимического осаждения пленок PbS(Nd,I). *Бутлеровские сообщения А*. **2026**. Т.13. №2. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-1/ROI-jbc-A/26-13-2-5 (Russian)

The English version of the article has been published in the international edition of the journal

***Butlerov Communications A***  
*Advances in Organic Chemistry & Technologies*

*The Reference Object Identifier* – ROI-jbc-A/26-13-2-5

*The Digital Object Identifier* – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-1/ROI-jbc-A/26-13-2-5

## Kinetic-thermodynamic modeling of hydrochemical deposition of PbS(Nd,I) films

**Timofey S. Bokov,<sup>1</sup> Grigory S. Biskaev,<sup>1</sup> Andrey V. Pozdin,<sup>1</sup> Larisa N. Maskaeva<sup>1,2\*</sup>**

<sup>1</sup> *Department of Physical and Colloidal Chemistry. 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: l.n.maskaeva@urfu.ru*

<sup>2</sup> *Ural Institute of GPS of the Ministry of Emergency Situations of Russia. Mira St., 22. Yekaterinburg, 620022. Sverdlovsk Region. Russia. Phone: +7 (343) 360-81-68.*

\*Supervising author; <sup>+</sup>Corresponding author

**Keywords:** hydrochemical deposition, lead sulfide, neodymium, ionic equilibria, concentration regions of formation, kinetic studies, morphology.

### Abstract

Lead sulfide PbS is one of the most sought-after and promising narrow-bandgap semiconductor materials for the creation of highly efficient thermoelectric converters, high-efficiency solar cells, and sensors for detecting trace concentrations of toxic compounds in gaseous and aqueous environments. Among chemical methods, solution deposition is particularly attractive, distinguished not only by its simple process design and high cost-effectiveness, but also by the possibility of doping PbS films with rare earth elements during synthesis, improving their functional properties. Preliminary, based on the analysis of ionic equilibria in the system «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – NdCl<sub>3</sub> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – NH<sub>4</sub>OH – NH<sub>4</sub>I – (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS» the predominant complex forms of metals and the concentration ranges of formation of PbS and the accompanying hydroxide phases – Pb(OH)<sub>2</sub> and Nd(OH)<sub>3</sub> – were determined. It was shown that the formation of neodymium sulfide is unlikely, while the inclusion of neodymium hydroxide Nd(OH)<sub>3</sub> in the PbS film as a dopant is possible. Kinetic studies have shown that the rate of formation of the solid phase of lead sulfide decreases in the series PbS → PbS(Nd) → PbS(I) → PbS(Nd, I). This is evidenced by a decrease in the effective reaction rate constant from 2.7 · 10<sup>-3</sup> to ~5.6 · 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>. Electron microscopic studies of chemically deposited PbS(Nd,I) films showed that an increase in the NH<sub>4</sub>I concentration from 0.05 to 0.15 mol/L is accompanied by a decrease in the crystallite size from ~200-400 to ~100-250 nm and an increase in the homogeneity of the microstructure.