

PbS 多晶膜淀积液 pH 值变化规律

马波云

(昆明物理研究所)

高温法 PbS 多晶膜形成的化学过程, 是醋酸铅和硫脲混合液不断滴加 NaOH 液的过程。氢氧化钠与醋酸铅发生化学反应, 同时促使硫脲水解, 从而淀积为硫化铅多晶膜。从反应前期淀积液 pH 值变化, 可以了解该化学反应的某些进程和规律。这对控制 PbS 多晶膜的性能, 尤其是籽晶的性能是十分重要的。

将一定浓度 NaOH 液分别滴入同体积 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 加 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 混合液中, 分别测量其 pH 值, 得出:

1. $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 溶液 pH 值改变符合稀酸溶液用强碱滴定的变化规律。这证实了 NaOH 并不直接参与 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 的分解反应, 它只促进 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 的水解。

2. 向 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 液滴加 NaOH 达 6ml 时, pH 值由 5.82 逐步增至 8.86, 其中 pH=7.62 时才明显生成氢氧化铅沉淀。当 NaOH 滴入量为 6.5ml 时, pH=10.0, 直到 NaOH 量为 9ml 时, pH 仅增至 10.3。这阶段是 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 淀积的最佳环境, OH^- 离子几乎全部与 Pb^{++} 离子形成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀, 故 pH 值基本保持不变。NaOH 加至 10ml 时, pH=12.5, 这是由于溶液中 Pb^{++} 离子几乎全部生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀, 滴入的 OH^- 离子直接贡献为 pH 值增高上。这以后 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀开始溶解, 呈 HPbO_2^- 形式存在于溶液中。

3. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 加 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 混合液滴加 NaOH 后, pH 值同上有极相似变化规律, 它们不同点在于:

当 NaOH 加入量为 4~7ml 时, pH 值由 7.62~10.25, 淀积液颜色由乳白向乳黄转变; 这时 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 开始水解, 生成少量 H_2S , 它在大力搅拌下被空气中的 O_2 氧化而析出部份硫: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

这阶段工艺上系籽晶生长时期。可以得出, 这阶段生长的籽晶不是 PbS, 而是 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 S 的混合沉淀膜层。

NaOH 量为 7~9.5ml 时, pH 值保持在 10.4 左右不变, 这时是 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 H_2S 大量形成阶段。当 NaOH 加至 10.5ml 时, pH=12.23, 这以后 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀溶解转变为 HPbO_2^- 离子, 与 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 水解后生成的少量 S^{--} 离子发生下述反应:

