

VII-1

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА НУКЛЕОФИЛЬНОЙ ПРИРОДЫ
НА ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТИОМОЧЕВИНОЙ ПЛЕНОК CdS-PbS****В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева***УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002*

E-mail: v.f.markov@urfu.ru

Пленки в системе CdS–PbS осаждались из цитратно-аммиачных растворов на ситалловые подложки с использованием в качестве халькогенизатора тиомочевинны. Синтез проводился в течение 90 минут при температуре 353 К при варьировании в реакционной смеси различных растворимых солей кадмия (CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CdSO_4) в пределах 0,01–0,08 моль л^{-1} . Концентрация соли уксуснокислого свинца в реакционной смеси поддерживалась постоянной и равной 0,04 моль л^{-1} , а содержание тиомочевинны $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ составляло 0,6 моль л^{-1} .

В процессе гидрохимического синтеза из всех реакционных смесей были получены поликристаллические пленки толщиной 0,6–1,2 мкм. Рентгеновский анализ показал, что все пленки являются однофазными и имеют кубическую кристаллическую структуру сульфида свинца B1 со сдвигом рефлексов отражения в область дальних углов, что было интерпретировано как образование твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ за счет замещения ионов свинца на меньшие по размеру ионы кадмия. Исходя из найденных значений постоянной решетки установлено, что синтезированные твердые растворы имеют сильное пересыщение по замещающему компоненту в сравнении с равновесной фазовой диаграммой системы CdS–PbS, достигающее 3–4 порядков. При этом содержание в твердых растворах сульфида кадмия зависит от используемой в эксперименте соли кадмия и составляет от 5,0 (для CdI_2) до 11,1 (для CdSO_4) моль. По степени обогащения твердого раствора кадмием использованные соли располагаются в ряд:



По данным электронной микроскопии различия в содержании сульфида кадмия в пленках твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ сопровождаются изменениями и в их морфологии. Об этом свидетельствуют различия в размерах кристаллитов и в их кристаллографической форме. Изменение фазового состава пленок отражается на фотоэлектрических и спектральных характеристиках пленок. Так вольт-ваттная чувствительность пленок, синтезированных с использованием CdI_2 при замене его на ацетатную соль $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ той же концентрации, возрастает практически в 10 раз. От иодида к сульфату кадмия происходит также сдвиг на 0,40–0,45 мкм положения максимума и «правой границы» спектральной чувствительности синтезированных слоев $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в коротковолновую область спектра.

Приведенная последовательность солей кадмия фактически соответствует лиотропному ряду анионов по величине их нуклеофильности и уменьшению степени гидратации. Есть основания предположить, что экспериментально подтвержденный механизм разложения тиомочевинны с позиций нуклеофильного присоединения гидроксид-иона к тиокарбонильному атому углерода может быть расширен по отношению к другим нуклеофилам, находящимся в реакционной смеси. Повышение нуклеофильности анионной компоненты вводимой соли кадмия при переходе от иодид-к сульфат-иону способствует возрастанию реакционной способности тиомочевинны за счет ослабления связи углерод-сера, что в первую очередь отражается на скорости образования сульфида кадмия в связи с большей поляризацией связи углерод-сера в его комплексе с тиомочевинной, увеличивая его долю в составе твердого раствора в установленной последовательности.

Таким образом, использование при гидрохимическом синтезе пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ той или иной соли металла является важным инструментом регулирования их состава, морфологии фотоэлектрических и спектральных свойств.