

PL-8

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: v.f.markov@urfu.ru*

Одним из наиболее эффективных способов получения пленок сульфидов и селенидов металлов является метод химического осаждения из водных сред (CDB). Характерной особенностью химического синтеза является создание в реакционных системах заведомо неравновесных условий. В результате, учитывая «мягкохимический» по своей природе коллоидно-химический механизм процесса, при осаждении твердых растворов замещения во многих случаях осаждаются соединения с относительно высоким уровнем пересыщения по замещающему компоненту. Уровень пересыщения по сравнению с равновесными фазовыми диаграммами систем может достигать нескольких порядков.

Прогнозирование составов твердых растворов при низкотемпературном химическом осаждении сталкивается с большими трудностями. В условиях формирования метастабильной структуры процесс подвержен влиянию самых различных факторов: содержанию и соотношению концентраций в реакционной смеси солей металлов, поведению и природы халькогенизатора, используемых комплексообразующих агентов, температуры, pH, длительности осаждения, а также особенностей зародышеобразования, природы материала подложки, ряда внешних фактически неконтролируемых физических воздействий. Характерной особенностью синтеза твердых растворов является наличие основных и локальных максимумов на зависимостях «состав твердого раствора – соотношение концентраций свободных ионов металлов». В результате различным задаваемым концентрационным условиям может соответствовать один и тот же брутто-состав осаждаемых твердых растворов, отличающихся своей морфологией и функциональными свойствами.

По результатам проведенных комплексных исследований по синтезу твердых растворов в системах PbS-CdS, PbSe-CdSe, PbS-SnS, PbSe-SnSe, PbS-CuS, PbS-AgS и др. в зависимости от задаваемых условий впервые было установлено неожиданно сильное влияние на их состав природы аниона используемых солей металлов, а также температурной предыстории компонентов реакционной смеси. Так, замена в реакционной ванне нитрата кадмия на иодид при прочих равных условиях в 2,5 раза снижает долю кадмия в составе твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$. В свою очередь предварительный непродолжительный нагрев используемого в составе реакционной смеси ацетата свинца по сравнению с его предварительным охлаждением до 275K уменьшает долю кадмия в указанном соединении в 3 раза. В работе дано объяснение полученным результатам и предложен механизм воздействия приведенных факторов.

Сделан вывод, подтвержденный в рамках модели Виттена-Сандера, о том, что с позиций фрактального формализма формирование пленок халькогенидов металлов при химическом осаждении из водных сред происходит по механизму кластер-кластерной агрегации в форме последовательной эволюции структурных уровней. В работе отмечено, что рост пленок необходимо относить не к поверхностному, а к объемному явлению. Оперирование при рассмотрении механизма роста отдельными атомами и молекулами оправдано только для начальных стадий процесса осаждения, характеризующихся слабыми взаимодействиями в условиях низких пересыщений по твердой фазе. Предложена принципиальная схема формирования пленок сульфидов и селенидов металлов при осаждении тио-, селенокарбамидом, которая отражает ключевые моменты процесса химического синтеза и связывает все его этапы в единый механизм.