

На правах рукописи

Кирсанов Алексей Юрьевич

**ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Марков Вячеслав Филиппович

Официальные оппоненты: **Безносок Сергей Александрович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный
университет», заведующий кафедрой физической и
неорганической химии

Воронин Владимир Иванович,
кандидат физико-математических наук, ФГБУН
Институт физики металлов УрО РАН, старший
научный сотрудник лаборатории нейтронных
исследований вещества

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

Защита состоится «26» декабря 2016 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр-т Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=262556>

Автореферат разослан « » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Неудачина Людмила Константиновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интенсивное развитие оптоэлектроники и сенсорной техники требует постоянного совершенствования и создания новых функциональных материалов с определенными электрофизическими характеристиками. Среди используемых в настоящее время материалов, особое место отводится сульфидам и селенидам металлов, особенно твердым растворам замещения на их основе за адаптивность их полупроводниковых и функциональных свойств. В частности, к ним относятся пленки твердых растворов замещения, синтезируемые в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S и PbSe-SnSe. Область их применения варьируется от детекторов ближнего и дальнего ИК-диапазонов до создания химических сенсоров. Большой интерес представляют также твердые растворы в системе PbS-CuS, однако до настоящего времени не разработаны условия их получения.

Одним из перспективных путей синтеза тонких пленок халькогенидов металлов является метод химического осаждения из водных сред. Следует отметить простоту его технологического оформления, эффективность и гибкость, что обеспечивает низкую себестоимость получения пленок. Особо необходимо отметить возможность синтеза гидрохимическим осаждением сильно пересыщенных твердых растворов замещения халькогенидов металлов широкого диапазона составов.

Однако при химическом осаждении пленок из водных растворов до настоящего времени господствует рецептурно-эмпирический подход. Разрабатываемые на основе кинетических исследований методы прогнозирования составов твердых растворов далеко не всегда дают адекватные результаты, особенно для слоев метастабильной природы. Все это затрудняет проведение целенаправленного гидрохимического синтеза многокомпонентных пленок сульфидов и селенидов металлов заданного состава.

Перспективным способом решения этой задачи является метод компьютерного моделирования процессов образования и роста пленок твердых растворов, который позволяет в приемлемое время и без проведения большого числа натуральных экспериментов подобрать необходимые условия синтеза практически важных полупроводниковых материалов. Вышесказанное обуславливает актуальность проведения настоящего исследования, которое выполнялось в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.1270.2014/К “Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники” (2014-2016 гг.) и Постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006 (2014-2016 г.г.).

Целью настоящей работы являлось построение имитационной модели образования и роста пленок твердых растворов замещения сульфидов и селенидов металлов в системах CdS-PbS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe при гидрохимическом осаждении, проведение целенаправленного синтеза исследуемых твердых растворов с целью подтверждения адекватности предложенной модели.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач**:

1. Определить совокупность факторов, оказывающих наибольшее влияние на протекание процесса гидрохимического осаждения.
2. Построить математическую модель образования и агрегативного роста твердой фазы сульфидов и селенидов металлов при их осаждении тио- и селенокарбамидом.
3. Провести компьютерное моделирование процесса формирования твердой фазы твердых растворов замещения при соосаждении индивидуальных сульфидов и селенидов металлов в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe,.
4. Гидрохимическим осаждением по заданным условиям получить пленки твердых растворов замещения различных составов Cd_xPb_{1-x}S, Ag_xPb_{1-x}S, Cu_xPb_{1-x}S и Sn_xPb_{1-x}Se.
5. По результатам аттестации структуры и состава синтезированных пленок твердых растворов замещения проверить адекватность результатов использования предложенного математического аппарата полученным экспериментальным данным.

Научная новизна

1. Сформулированы основополагающие факторы, оказывающие наибольшее влияние на протекание процесса гидрохимического осаждения твердой фазы сульфидов и селенидов металлов тио-и селенокарбамидом.
2. Предложены общие принципы формирования твердых растворов замещения сульфидов и селенидов металлов различного состава при гидрохимическом осаждении.
3. Впервые построена компьютерная модель образования и агрегативного роста пленок сульфидов и селенидов металлов методом гидрохимического осаждения, позволяющая получить описание протекания процесса синтеза во времени.
4. Впервые найден способ управления процессом синтеза твердых растворов замещения predetermined состава в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe, за счет изменения состава реакционной смеси и выбора условий проведения процесса.
5. Расчетным путем показана возможность получения сильно пересыщенных твердых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S, Ag_xPb_{1-x}S, Cu_xPb_{1-x}S и Sn_xPb_{1-x}Se, с содержанием

замещающего компонента, значительно превышающим его предельную растворимость согласно равновесным фазовым диаграммам систем.

6. Впервые с учетом результатов компьютерного моделирования получены пленки сильно пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.035$).

7. Сопоставлением результатов моделирования и экспериментальных данных по результатам гидрохимического осаждения на ситалловую подложку пленок твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ показана адекватность разработанной компьютерной модели.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложен комплексный многофакторный подход, описывающий процесс гидрохимического соосаждения индивидуальных сульфидов металлов с образованием пересыщенных твердых растворов для сульфидных и селенидных систем, базирующийся на агрегативном росте.

2. На основе пакета прикладных программ The Vienna Ab initio simulation package (VASP) разработана компьютерная программа, позволяющая моделировать комплексный процесс гидрохимического осаждения сульфидов и селенидов металлов тио- и селенокарбамидом с возможностью масштабирования на другие объекты.

3. Определен набор рецептов для получения твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ с содержанием замещающего компонента, многократно превышающим значения из высокотемпературных фазовых диаграмм для соответствующих систем.

4. Показана возможность применения разработанной модели агрегативного роста для проведения целенаправленного синтеза твердых растворов халькогенидов металлов требуемого состава.

Методологической и теоретической основой диссертационного исследования служат работы отечественных и зарубежных специалистов в области гидрохимического синтеза тонких пленок халькогенидов металлов, компьютерного моделирования процессов образования новой фазы, в т. ч. метастабильной природы и основных положений физической химии. В качестве источников информации использованы научные публикации, а также выполненные научно-исследовательские разработки. При проведении исследования и изложения материала были применены общенаучные теоретические и эмпирические методы.

Положения диссертации выносимые на защиту:

1. Основополагающие факторы, оказывающие наибольшее влияние на процесс гидрохимического осаждения сульфидов и селенидов металлов тио-и селенокарбамидом.

2. Разработанная модель формирования и агрегативного роста твердой фазы сульфидов и селенидов металлов при осаждении из водных сред тио-и селенокарбамидом.

3. Результаты компьютерного моделирования образования и роста частиц сульфидов и селенидов металлов, формирования состава твердых растворов замещения на их основе в полупроводниковых системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe.

4. Результаты сопоставления составов твердых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S, Ag_xPb_{1-x}S, Cu^{II}_xPb_{1-x}S и Sn_xPb_{1-x}Se, полученных при целенаправленном гидрохимическом осаждении пленок, с данными компьютерного моделирования.

Степень достоверности исследования обусловлена использованием сертифицированного оборудования для проведения экспериментальных работ с получением воспроизводимых результатов в различных условиях, подтверждена соответствием результатов компьютерного моделирования и данных аттестации синтезированных пленок твердых растворов, сопоставлением полученных результатов с результатами, приведенными в научной литературе по рассматриваемой тематике.

Личный вклад. Автором лично выполнен анализ и выбор основополагающих факторов, оказывающих влияние на протекание процесса образования и роста частиц твердой фазы при гидрохимическом осаждении сульфидов и селенидов металлов тио-и селенокарбамидом, с целью последующего построения математической модели, описывающей данный процесс. Создано прикладное программное обеспечение для проведения имитационного компьютерного моделирования процесса осаждения сульфидов и селенидов металлов из водных сред на основе построенной модели. Выбор направления исследования, формулировка задач и обсуждение результатов проводилось совместно с научным руководителем д.х.н. Марковым В.Ф. Автором выполнено планирование условий проведения контрольных экспериментов для получения образцов, необходимых для оценки адекватности результатов вычислительного эксперимента. Целенаправленный синтез твердых растворов халькогенидов металлов в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe проводился при участии сотрудников кафедры физической и коллоидной химии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Расчет устойчивости кристаллических решеток был проведен совместно с сотрудниками факультета физики Университета Вены. При исследовании фазового состава и морфологии

пленок халькогенидов металлов автором проводилась обработка рентгенограмм и снимков АСМ. Автором проведены анализ результатов компьютерного моделирования и его сопоставление с контрольными экспериментальными данными, построение на их основе количественных зависимостей с целью описания процесса синтеза твердых растворов замещения predetermined состава из водных сред.

Апробация работы.

Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на IV региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново 2009), Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012), VIII Всероссийской школы-конференции «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2013), I Международной интернет-конференции «На стыке двух наук. Физико-химическая серия» (Казань, 2013), VII Всероссийская конференция "физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах" (Воронеж, 2015), International conference on European Science and Technology (Munich, Germany, 2015) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 29 печатных работ, в том числе 10 статей в журналах, из них 8 в рекомендованных ВАК РФ, 19 тезисов докладов в трудах Международных, Всероссийских и региональных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и общих выводов, содержит 132 страницы машинописного текста, включая 12 таблиц и 39 рисунков, библиографический список содержит 117 наименований цитируемой литературы.

Во введении дано обоснование актуальности темы, научной новизны и практической значимости, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также приведены результаты апробации работы и перечень опубликованных материалов по теме исследования.

В первой главе приведены результаты аналитической работы по изучению научных публикаций, описывающих современные методы получения пленок халькогенидов металлов для применения в инфракрасной технике, солнечной энергетике, в качестве химических сенсоров. Особо отмечена важность синтеза твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ со сдвинутым в длинноволновую ИК-область спектра диапазоном спектральной чувствительности, что позволит создать альтернативу дорогостоящему сплаву CdHgTe.

Отмечено, что синтез пленок халькогенидов металлов высокотемпературными физическими методами сопряжен с применением сложного технологического оборудования,

глубокого вакуума, исходных веществ высокой степени чистоты, что значительно увеличивает затраты, однако не всегда обеспечивает получение нужных свойств. Показана перспективность применения метода гидрохимического осаждения пленок халькогенидов металлов ввиду его технологической простоты и «мягкохимической» природы, что позволяет получать метастабильные пересыщенные твердые растворы замещения широкого диапазона составов.

Обращено внимание на то, что при получении пленок халькогенидов металлов осаждением из водных сред, как правило, используется рецептурный подход и практически не рассматриваются механизмы, описывающие протекание процесса синтеза. По работам, касающимся прогнозирования составов твердых растворов замещения на основе проведенных кинетических исследований, сделан вывод об ограниченности использования такого подхода особенно в области образования метастабильных составов.

В главе сделан краткий обзор по способам математического моделирования гетерогенных процессов образования твердой фазы. Продемонстрировано успешное применение расчетных методов к описанию реакционной способности компонентов химических систем, кинетики реакций, а также к формированию твердой фазы. Отмечена эффективность применения имитационных моделей. Показано, что сочетание квантово-химических расчетов и выявленных механизмов протекающих физических процессов может быть продуктивным. Указано на перспективность использования для этой цели пакета прикладных программ VASP, позволяющего проводить оптимизацию структуры и выполнять моделирование в рамках молекулярной динамики.

Во второй главе описаны исходные реактивы и материалы, методики гидрохимического синтеза пленок в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS, и PbSe-SnSe, дана краткая характеристика использованных физико-химических методов анализа для их аттестации, приведено описание оборудования, на котором был проведен вычислительный эксперимент.

Гидрохимическое осаждение пленок проводили из реакционных смесей, содержащих комплексы соответствующих солей, в реакторах из молибденового стекла, которые помещали в водяной термостат U-10 (U-4) с точностью поддержания температуры ± 0.1 К. В качестве подложек использовались ситалловые пластины марки СТ-50.

Структурные исследования пленок проводили на дифрактометре ДРОН – 4.0. Рентгенограммы снимали в медном излучении в интервале углов от 20 до 100 градусов в режиме пошагового сканирования с шагом 0.02° и временем накопления сигнала в точке 5

сек. Определение периода решетки проводили с использованием программы FULLPROF. Ошибка определения содержания замещающего компонента не превышала ± 0.4 мол. % с доверительной вероятностью 90%.

Для получения электронно-микроскопических изображений использовался сканирующий растровый микроскоп Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6390 LV, оснащенный энергодисперсионным микроанализатором. Его технические характеристики позволяют проводить исследование состава частиц с точностью до 1-2%.

Элементный анализ образцов пленок проводили в трех параллелях на микроанализаторах Camebax при напряжении 14 кВ или Superzond JCXA-733с, оснащенном энергодисперсионным спектрометром AN 10/85s при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда $5 \cdot 10^{-9}$ А с использованием стандартных эталонов фирмы Link. Анализируемая площадь образца составляла 200×150 мкм. Для определения химического состава в локальных зонах использовали энерго-дисперсионный спектрометр INCA ENERGY 200 при ускоряющем напряжении 20 кВ при наклоне образца 35° .

Оценка влияния заложенных в модель случайных процессов проводилась при помощи сопоставления результатов моделирования с одними и теми же начальными условиями, в результате чего было выявлено отсутствие их действия на воспроизводимость вычислительного эксперимента.

Вычислительный эксперимент выполнялся в две стадии, базовые квантово-химические расчеты проведены на вычислительных кластерах VSC-3 - Oil blade server, Intel Xeon E5-2650v2 8C 2.6GHz, Intel TrueScale Infiniband и VSC-2 - MEGWARE Saxonid 6100, Opteron 6132 HE 8C 2.2GHz, Infiniband QDR совместно с разработчиками пакета прикладных программ VASP. Для второго этапа использована виртуальная машина VMware Workstation со средой Ubuntu 10.10 Maverick Meerkat, установленная на персональной рабочей станции со следующими техническими характеристиками: Intel Core i7-3770K @ 3.50GHz, DDR3 8 Gb, Seagate Barracuda ST1500DM003 1.5TB 7200 RPM 64MB Cache SATA 6.0Gb/s, Intel HD Graphics 4000. Рабочая станция находилась под управлением операционной системы Windows 8.1 x64 (лицензия 00178-10297-54218-AA558).

В третьей главе проведен анализ факторов, оказывающих влияние на протекание процесса гидрохимического осаждения, и описаны способы их численного расчета. Определен алгоритм вычислительного эксперимента и проведена его формализация для создания надстройки к пакету прикладных программ VASP.

В основу модели образования и роста пленок твердых растворов в работе был положен механизм кластер-кластерной агрегации, который представляет собой процесс образования и агрегативного роста первичных кластеров в объеме реакционной смеси. В качестве основополагающих принципов формирования твердой фазы были заложены положения теории быстрой коагуляции Смолуховского с вероятностным характером движения частиц.

Был определен набор начальных данных, необходимых для описания процесса синтеза: физико-химические характеристики компонентов исходных реагентов и их первоначальные состояния, количество, геометрическая конфигурация реактора, описание состояния среды (температура, давление и предполагаемое время синтеза).

На первом этапе для каждой из рассмотренных сульфидных и селенидной систем, проводились расчет электронной структуры, устойчивости решеток и энергий взаимодействия.

Первый этап моделирования проводился на кластерной вычислительной мощности Университета Вены в пакете программ VASP для получения набора базовых соединений в рассматриваемой реакционной смеси. VASP предназначен для проведения расчетов в рамках неэмпирических подходов, основанных на применении функционала электронной плотности с использованием периодических граничных условий с базисами на плоских волнах, а также позволяет проводить оптимизацию структуры и выполнять моделирование в рамках молекулярной динамики.

Суть метода «projector augmented wave- проекционных присоединенных волн» (PAW), лежащего в основе пакета программ VASP, заключается в аналогичном разделении волновых функций в пределах сферы ядра и за её пределами. Первые раскладываются по парциальным волнам, вторые - по базису плоских волн. Функции вне и внутри сферы «сшиваются» на границах. Сам же метод PAW работает с той частью волновой функции, которая раскладывается на парциальные вклады внутри выбранной сферы.

Парциальные волны - это функции на радиальной сетке, умноженные на сферические гармоники. PAW функции рассчитываются также как радиальные функции, умноженные на сферические гармоники, но затем преобразуются в такое же представление как «внешние» волновые функции, которые в нашем случае являются представлением в базисе плоских волн.

Второй этап вычислительного эксперимента проводился в разработанной автором надстройке VASP, которая после построения базиса потенциально возможных соединений позволяет проводить моделирование комплексного химического процесса

гидрохимического синтеза. Весь объем реакционной смеси был условно разделен на множество «микрообъемов», размер которых определялся, исходя из вычислительной мощности используемой рабочей станции. Выравнивание концентраций реагентов в «микрообъемах» реакционной смеси обсчитывалось диффузионными потоками, а движение базисных соединений описывалось Винеровским процессом с формированием различных комплексов в объеме и соответствующим образованием и ростом первичных зародышей согласно теории быстрой коагуляции Смолуховского (1). Первичные частицы в свою очередь при столкновении с диэлектрической подложкой формируют твердую фазу.

$$\dot{f}(x, t) + f(x, t) \int_0^{\infty} G_2(x, s) f(s, t) ds = \frac{1}{2} \int_0^x G_2(s, x - s) f(s, t) f(x - s, t) ds, \quad (1)$$

Отмечено, что на начальном этапе формирования полупроводникового слоя на подложке на ее поверхности происходит осаждение гидроксида свинца на центры кристаллизации. Блочная схема разработанной модели приведена на рисунке 1.



Рис. 1. Схема модели агрегативного роста

Результатом расчета второго этапа является поатомное описание объема реактора, статистический анализ определенной области которого позволяет определить структурный состав осажденной пленки.

В четвертой главе показано применение разработанной модели агрегативного роста к формированию твердых растворов замещения в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S и PbS-CuS. Представлено подтверждение адекватности результатов расчета с данными рентгеновского исследования осажденных пленок.

Свинец и кадмий не обладают благоприятными условиями изоморфной смесимости. Согласно равновесным фазовым диаграммам растворимость CdS в решетке PbS при 373 К не превышает по различным оценкам $9 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль.%.

Для проведения вычислительного эксперимента были выбраны следующие концентрационные диапазоны компонентов реакционной смеси, моль/л: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.01 - 0.10$, $[\text{CdCl}_2] = 0.01 - 0.15$, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.3$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.5$, $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0.6$. $T = 353$ К, продолжительность синтеза – 60 мин.

Как видно на рисунке 2, из результатов расчета в системе PbS – CdS, геометрия расчетной поверхности имеет сложный характер с наличием основного и локальных экстремумов, которые являются следствием конкурирующих реакций ионов свинца и кадмия с S^{2-} при образовании соответствующих сульфидных фаз. Максимальное расчетное содержание CdS в твердом растворе при температуре 353 К составило 22.4 мол.%. Абсолютный максимум достигается при $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.021$ моль/л; $[\text{CdCl}_2] = 0.042$ моль/л. Полученный результат расчета говорит о возможности формирования метастабильных структур $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ со степенью пересыщения по CdS до 10^4 .

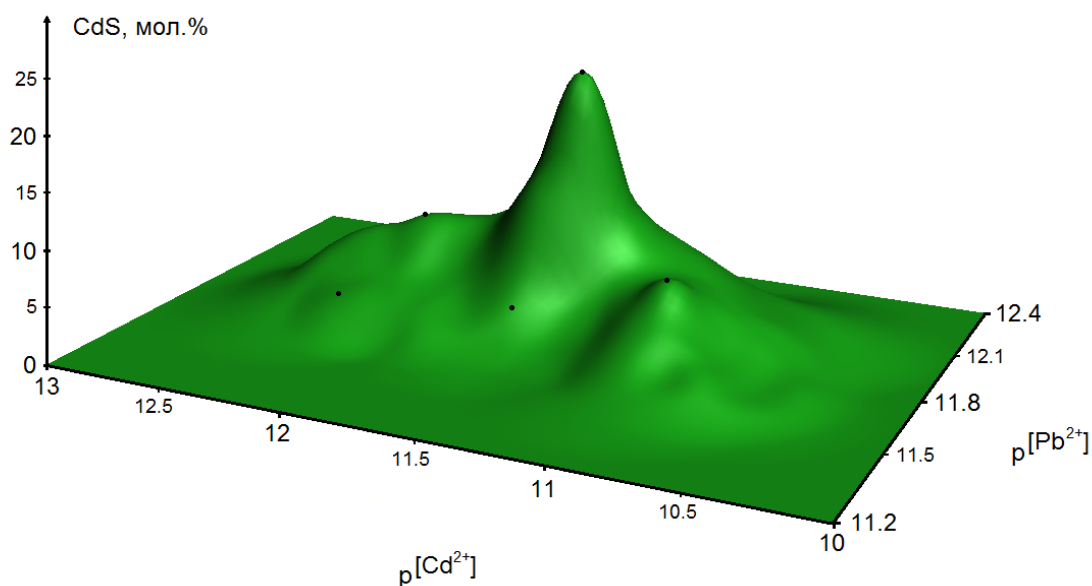


Рис. 2. Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования состава твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ при совместном осаждении CdS и PbS

Для подтверждения адекватности расчетных данных были проведены серии контрольных опытов по осаждению пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ при заданных начальных условиях. На всех рентгенограммах синтезированных слоев обнаружена только кубическая фаза со структурой B1, рефлексы которой сдвинуты в область дальних углов, что интерпретируется

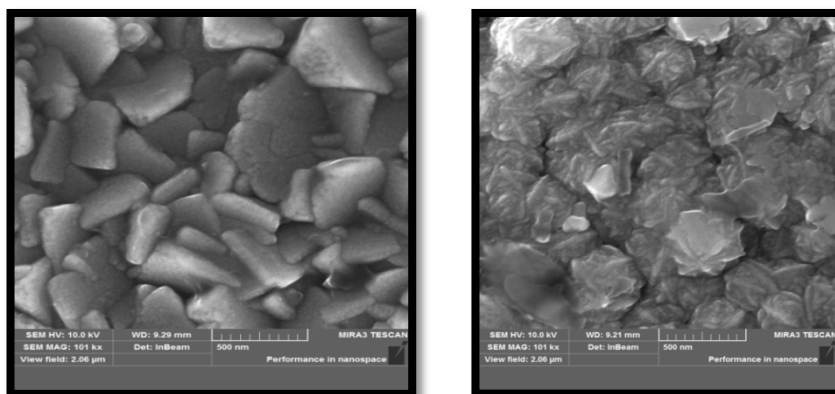
нами как факт образования пересыщенных твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$. В таблице 1 приведено сопоставление содержания CdS в составе твердых растворов по данным рентгеновского анализа, полученных при проверочном осаждении пленок, и результатам компьютерного моделирования. Можно отметить относительно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных с максимальным расхождением до 15.8 %.

Электронно-микроскопические изображения полученных образцов (рис. 3.) демонстрируют изменение морфологии пленок при увеличении вхождения замещающего компонента в кристаллическую структуру PbS, которое ведет к постепенной деформации кристаллической решетки исходного материала. Фрактальная структура полученных слоев, доказывает правильность заложенного в модель агрегативного роста положения о предварительном зарождении первичных частиц в объеме с последующей их агрегацией и осаждением на диэлектрической подложке.

Таблица 1

Содержание CdS в пленках твердых растворах $Cd_xPb_{1-x}S$, по данным рентгеновского анализа (эксперимент) и компьютерного моделирования (расчет)

Содержание солей свинца и кадмия в реакционной смеси, моль/л: [PbAc ₂]; [CdCl ₂]	Содержание CdS в твердом растворе, мол. %		Расхождение между экспериментом и расчетом, %
	Рентгеновский анализ пленок (эксперимент)	Компьютерное моделирование (расчет)	
0.04; 0.01	2.2	1.9	15.8
0.04; 0.05	5.6	5.4	3.7
0.04; 0.08	7.6	8.2	7.3
0.04; 0.12	4.6	4.0	4.1
0.03; 0.02	4.3	4.3	0
0.03; 0.03	9.0	9.8	8.9
0.02; 0.035	14.5	15.0	3.4
0.02; 0.042	20.1	20.9	4.0
0.01; 0.022	9.0	9.1	1.1



a

б

Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения контрольных образцов пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ при $x=0.056$ (*a*) и $x = 0.145$ (*б*)

Для системы $PbS-Ag_2S$ предельная растворимость Ag_2S в решетке PbS согласно фазовым диаграммам не превышает 0.4 мол. % при 970 К. Для проведения вычислительного эксперимента были заданы следующие исходные концентрации компонентов реакционной смеси, моль/л: $[Pb(CH_3COO)_2] = 0.001-0.018$, $[AgNO_3] = 0.001-0.02$, $[Na_3C_6H_5O_7] = 0.3$, $[NH_4OH] = 4.0$, $[CSN_2H_4] = 0.4$. $T = 303$ К, продолжительность синтеза – 90 мин.

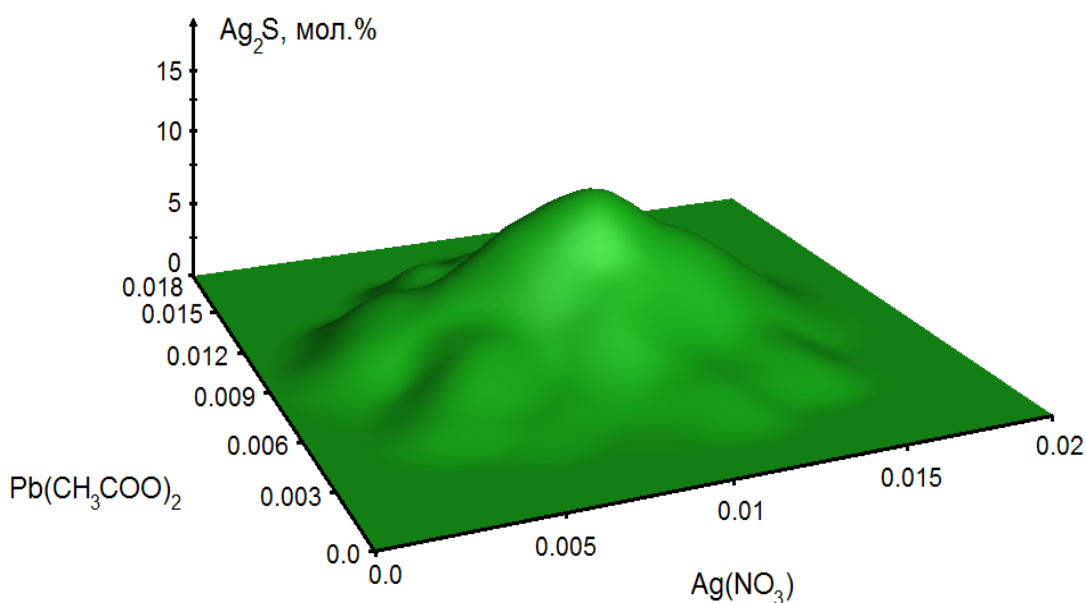


Рис. 4. Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования состава твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ при гидрокимическом соосаждении PbS и AgS

Как видно из рис. 4, где представлена графическая интерпретация результатов моделирования системы $PbS-Ag_2S$, расчетная поверхность имеет ярко выраженный

локальный максимум (12.8 мол.%), наблюдаемый при содержании $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и AgNO_3 в реакционной смеси соответственно 0.0112 и 0.0119 моль/л. Указанный расчетный состав твердого раствора $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ имеет относительно высокую степень пересыщения по Ag_2S .

Для подтверждения адекватности расчетных данных была проведена серия контрольных опытов по синтезу пленок $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ при изменении в реакционной смеси содержания ацетата свинца от 0.005 до 0.015 моль/л и варьировании концентрации нитрата серебра в диапазоне 0.001–0.015 моль/л. Сравнительный анализ рентгенограмм пленки PbS и осажденных слоев показал наличие в них только кубической фазы со структурой $B1$, период решетки которой зависит от соотношения металлов в реакционной смеси. Формульные составы полученных пересыщенных твердых растворов и соответствующие им данные вычислительного эксперимента представлены в таблице 2. Среди исследованных образцов максимальное содержание Ag_2S в твердом растворе $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ составило 8.7 мол.%. Расхождение между результатами моделирования и экспериментом не превысило 18.4 %

Таблица 2

Данные эксперимента и компьютерного моделирования по влиянию условий синтеза на состав гидрохимически соосажденных пленок твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Условия синтеза	Формульный состав твердого раствора $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$	
	Результат моделирования	Оценка по периоду решетки
[AgNO_3], моль/л		
0.001	$\text{Ag}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}$	$\text{Ag}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}_{0.96}$
0.002	$\text{Ag}_{0.11}\text{Pb}_{0.89}\text{S}$	$\text{Ag}_{0.10}\text{Pb}_{0.90}\text{S}_{0.95}$
0.005	$\text{Ag}_{0.15}\text{Pb}_{0.85}\text{S}$	$\text{Ag}_{0.13}\text{Pb}_{0.87}\text{S}_{0.93}$
0.012	$\text{Ag}_{0.22}\text{Pb}_{0.78}\text{S}$	$\text{Ag}_{0.16}\text{Pb}_{0.84}\text{S}_{0.92}$
0.015	$\text{Ag}_{0.18}\text{Pb}_{0.82}\text{S}$	$\text{Ag}_{0.15}\text{Pb}_{0.85}\text{S}_{0.93}$

Синтез твердых растворов в системе PbS-CuS принципиально затруднен высокотемпературными методами из-за разложения CuS по реакции диспропорционирования при 220°C на Cu_2S и S . Кроме того, различие ионных радиусов меди(II) и свинца(II) составляет около 66.7%, а индивидуальные сульфиды этих элементов кристаллизуются в структурах различного типа. В связи с этим в литературе нет данных о лабораторном синтезе твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Выполнение вычислительного эксперимента потребовало двухэтапного его проведения – на первом этапе был определен

локальный концентрационный диапазон, в котором существует вероятность образования твердого раствора; на втором – расчет его состава в выбранных условиях.

Предварительная оценка образования твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ проводилась для следующих условий: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.001 - 0.3$ моль/л, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.001 - 0.4$ моль/л, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.05$ моль/л, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 5.0$ моль/л; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0.3$ моль/л. $T = 363$ К, продолжительность - 120 мин. Локальные концентрационные диапазоны ацетата свинца и нитрата меди для дальнейших исследований соответственно составили: 0.01 – 0.1 и 0.001 – 0.02 моль/л.

Графическая интерпретация зависимости вхождения CuS в решетку PbS в зависимости от исходных концентраций солей свинца и меди в реакционной смеси представлена на рис. 5. Она имеет сложный характер с наличием выраженных экстремумов, являющихся следствием конкурирующих реакций ионов свинца и меди(II) за сульфидную серу в задаваемых условиях. Расчетное содержание CuS в твердом растворе $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в точке абсолютного максимума составило 2.89 мол.%, указывающее на сильно пересыщенное состояние при следующем составе реакционной смеси по солям металлов, моль/л: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.044$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.0131$. При неизменной концентрации ацетата свинца (0.04 моль/л) и варьировании нитрата меди в реакционной смеси (рис. 6) образование ТРЗ становится возможным начиная с 0.003 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с плавным увеличением вхождения CuS до 1.9 мол.% (локальный максимум) при концентрации соли меди 0.0072 моль/л. Далее при 0.008 моль/л происходит обеднение твердого раствора по меди на 10% с последующим ростом ее содержания до 2.62 мол.%. Видно, что при концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в реакторе выше 0.019 моль/л образование твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ становится фактически невозможным.

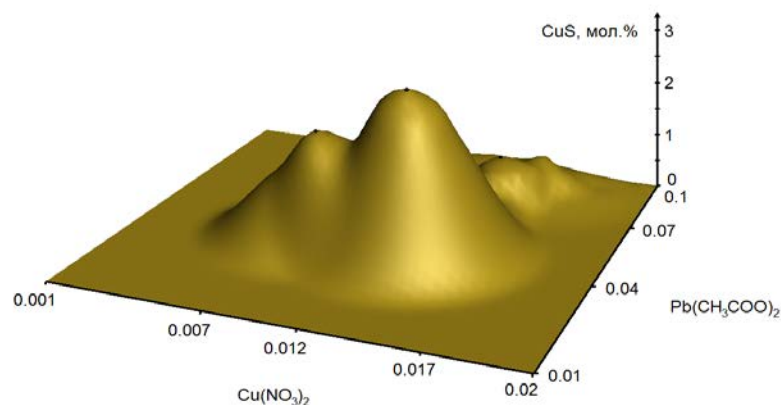


Рис. 5. Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования гидрохимического синтеза твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ путем соосаждения CuS и PbS

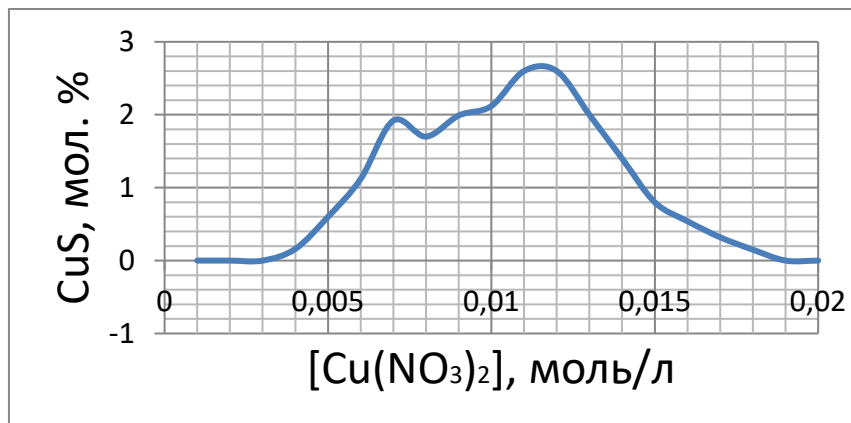


Рис. 6. Расчетная зависимость концентрации CuS в составе твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ при варьировании содержания нитрата меди в реакционной смеси, при $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.04$ моль/л

Гидрохимический синтез пленок путем соосаждения сульфидов свинца и меди(II) проводили в тех же условиях. На рентгенограммах осажденных слоев было зафиксировано наличие только одной кристаллической фазы, имеющей структуру B1. Как видно из рис. 7, где для примера представлены рефлексы отражения от грани $(420)_{B1}$, с увеличением в реакционной смеси концентрации соли меди происходит сдвиг рефлексов в сторону дальних углов, что говорит о формировании ТРЗ $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. По данным рентгеновского анализа, максимальное содержание CuS в твердом растворе замещения $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ составило 2.3 мол.%, соответствующее формульному составу пересыщенного твердого раствора $\text{Cu}_{0.023}\text{Pb}_{0.977}\text{S}$.

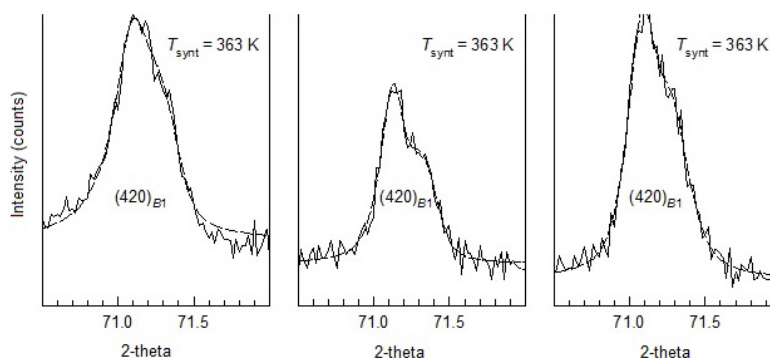


Рис. 7. Дифракционные отражения грани $(420)_{B1}$ для пленок PbS (a) и слоев, полученных соосаждением CuS и PbS при содержании $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в реакционной смеси $\text{Cu}_{0.023}\text{Pb}_{0.977}\text{S}$ (b) и $\text{Cu}_{0.011}\text{Pb}_{0.989}\text{S}$ (c).

В работе установлено, что при формировании твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, как и при синтезе ТРЗ в системах PbS-CdS и PbS-Ag₂S, выявленные расчетным путем локальные

максимумы по содержанию замещающего компонента полностью подтверждаются результатами определения состава пленок по рентгеновским исследованиям, следовательно, их возникновение является результатом сложившихся ионных равновесий в реакционных смесях.

На электронно-микроскопических изображениях образцов пленок $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (рис. 8) четко видны глобулы индивидуальной фазы сульфида меди размером от 0.3 до 0.9 мкм.

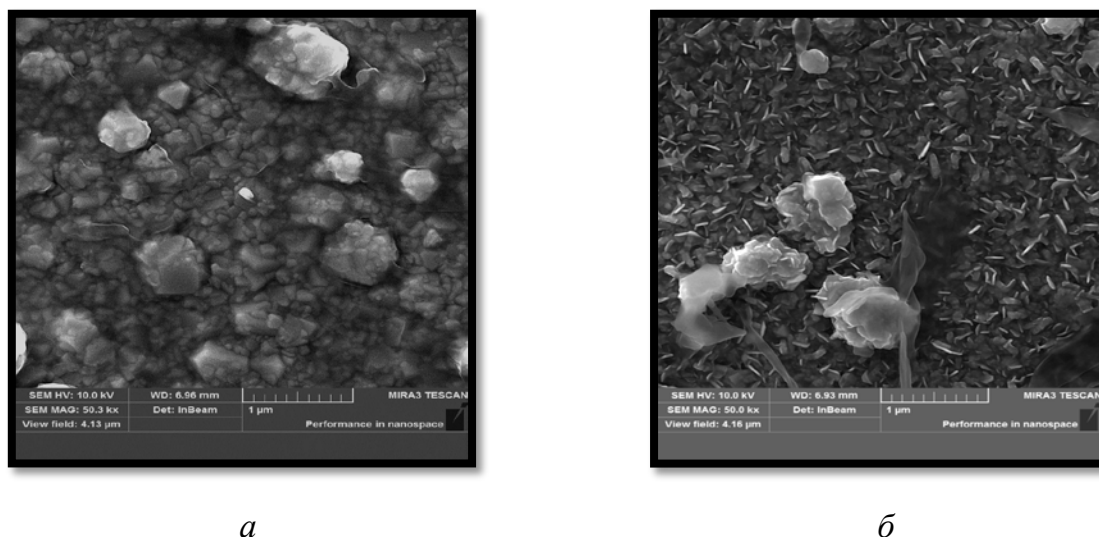


Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения осажденных пленок твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ при $[\text{CuSO}_4] = 10^{-4}$ моль/л (*a*) и $[\text{CuSO}_4] = 10^{-2}$ моль/л (*б*)

В пятой главе представлены результаты имитационного компьютерного моделирования для системы PbSe-SnSe и их сопоставление с данными аттестации синтезированных экспериментальных образцов пленок. В системе PbSe-SnSe известно образование относительно широкого диапазона составов квазибинарных соединений $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ как со стороны одного, так и другого селенида металла благодаря достаточно благоприятным условиям изоморфной смесимости.

Для проведения вычислительного эксперимента по результатам предварительных расчетов ионных равновесий был выбран следующий состав реакционной смеси, моль/л: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.01 - 0.1$; $[\text{SnCl}_2] = 0.01 - 0.11$, $[\text{CSe}(\text{NH}_2)_2] = 0.04$, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.35$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.03$. Согласно результатам моделирования (рисунок 9), расчетный абсолютный максимум концентрации селенида олова в твердом растворе $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ составил 10.8 мол.%. Он достигается при концентрациях солей свинца и олова(II) в реакторе 0.048 и 0.063 моль/л соответственно.

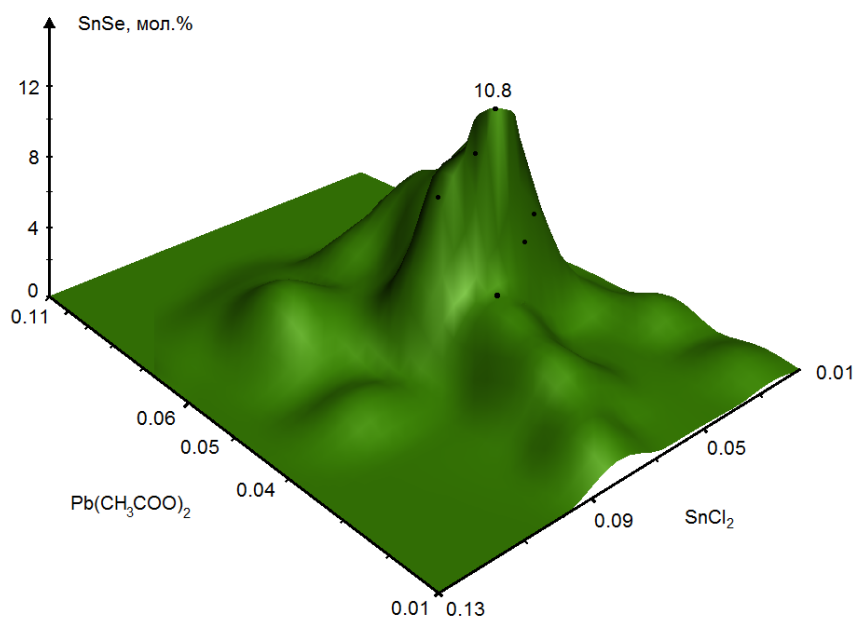


Рис. 9. Зависимость содержания селенида олова в твердом растворе $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ от исходной концентрации $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и SnCl_2 в реакционной смеси

Необходимо отметить наличие на расчетной поверхности нескольких локальных максимумов. Отсюда можно сделать вывод о существовании ряда областей с относительно благоприятными условиями образования ТРЗ $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$.

Проверка адекватности полученных результатов была проведена при использовании указанной выше реакционной смеси при варьировании содержания SnCl_2 в пределах 0.01 – 0.10 моль/л для двух исходных концентраций $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в растворе : 0.04 и 0.05 моль/л. Синтез пленок проводили при температуре 333 К в течение 60 минут.

На рентгенограммах полученных пленок при анализе рефлексов отражения была выявлена только одна кристаллическая фаза, идентифицированная как кубическая структура типа NaCl, соответствующая селениду свинца. Рефлексов, принадлежащих другим соединениям, установлено не было. Наблюдаемые рефлексы отражения смещены относительно рефлексов индивидуального селенида свинца в область дальних углов, что говорит о формировании в процессе совместного гидрохимического осаждения селенидов свинца и олова твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ путем замещения ионов свинца в решетке PbSe на меньшие по размеру ионы олова. Сравнительные результаты вычислительного эксперимента, рентгеновского анализа синтезированных пленок, расчета состава ТРЗ по данным сторонних кинетических исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3

Содержание SnSe в твердом растворе $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$, полученном при совместном гидрохимическом осаждении SnSe и PbSe

[SnCl ₂]	Содержание SnSe в твердом растворе, мол. %		
	моделирование	эксперимент (рентген. анализ)	кинетические исследования
$C_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 0.04$ моль/л			
0.02	6.51	6.19	1.17
0.04	5.3	4.95	3.31
0.06	2.98	2.47	4.89
$C_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 0.05$ моль/л			
0.02	7.87	8.16	2.10
0.04	5.96	5.83	4.11
0.06	9.58	9.32	6.04
0.08	8.44	9.32	7.89

При концентрации $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.05$ моль/л были получены более богатые по SnSe пленки твердых растворов. Увеличение концентрации соли олова в реакционной смеси приводит сначала к росту, а затем к уменьшению доли селенида олова в составе $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$. При этом наибольшее экспериментально установленное содержание SnSe в составе твердого раствора, достигающее 9.3 мол.%, имеет место при $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.05$ моль/л и 0.06 моль/л SnCl₂ в реакторе. Для аналогичных условий компьютерное моделирование дает достаточно хорошо согласующуюся с экспериментом концентрацию SnSe в составе ТРЗ: 9.58 мол.%.

Полученные в настоящей работе результаты комплексного имитационного моделирования доказывают явное преимущество модели агрегативного роста в оценке состава получаемых твердых растворов над результатами расчета по данным кинетических исследований осаждения индивидуальных селенидов металлов. Так, если средняя ошибка определения состава по кинетическим данным составляет 3.08 мол.%, то с использованием модели агрегативного роста всего 0.39 мол.%.

ВЫВОДЫ

1. Предложена модель гидрохимического синтеза пленок твердых растворов сульфидов и селенидов металлов, позволяющая получить исчерпывающее описание протекания процесса в любой момент времени. В качестве базового способа формирования твердой фазы предложен агрегативный рост первичных зародышей в объеме реакционной смеси с последующей адсорбцией агрегатов при броуновском движении на диэлектрическую подложку.

2. На основе пакета для квантово-химических «ab initio» расчетов создан программный продукт, реализующий предложенную модель агрегативного роста пленок халькогенидов металлов в водных растворах. Внесенные в программу дополнения, касающиеся учета процесса коагуляции, диффузионных потоков в сочетании с построенным базисом возможных соединений, позволили впервые применить ее для комплексного расчета протекания процесса химического осаждения.

3. Разработанная надстройка над пакетом VASP позволяет построить набор рецептур для рассматриваемых бинарных систем в заданных концентрационных пределах исходных реагентов и с заданным шагом, который был использован как механизм выбора условий целенаправленного синтеза пленок твердых растворов замещения в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe.

4. По результатам выполненных расчетов процесса осаждения пленок твердых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S и Ag_xPb_{1-x}S тиомочевинной в цитратно-аммиачной системе найдены максимально возможные величины вхождения сульфида кадмия и сульфида серебра в структуру PbS, составившие соответственно 22.4 и 12.8 мол.%. Учитывая низкотемпературные условия проведения коллоидно-химического процесса гидрохимического синтеза, позволяет отнести их к метастабильным сильно пересыщенным структурам.

5. Впервые расчётным путем показана возможность получения сильно пересыщенных метастабильных твердых растворов замещения в системе PbS-CuS в широком локальном концентрационном диапазоне исходных реагентов с вхождением CuS в кристаллическую структуру PbS до 2.89 мол.%.

6. По результатам моделирования процесса совместного осаждения селенидов свинца и олова(II) селеномочевинной в цитратно-аммиачной системе с целью формирования пленок

твердых растворов замещения $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ определено максимально возможное вхождение SnSe в структуру селенида свинца, составившее для заданных условий 10.8 мол. %.

7. Данные компьютерного моделирования состава твердых растворов замещения в исследованных системах с использованием разработанного программного продукта с высокой точностью подтверждены экспериментальными результатами комплексной аттестации синтезированных пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$. Усредненное расхождение между расчетными и экспериментальными результатами по всем изученным системам составило около 13.6%.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

1. Миронов М.П., Кирсанов А.Ю., Дьяков В.Ф., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 4. Исследование структуры, морфологии, элементного и фазового состава химически осажденных пленок PbSe , SnSe и сэндвич структур на их основе // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 19. №3. С.45-53 (9 п.л./4 п.л.).

2. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Компьютерное моделирование процесса гидрохимического синтеза пересыщенных твердых растворов в системе $\text{PbS} - \text{CuS}$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т.9. №4-2. С.634-639 (6 п.л./5 п.л.).

3. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Прогнозирование состава твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ моделированием процесса соосаждения сульфидов свинца и кадмия // Вестник Южно-уральского государственного университета. Серия: химия. 2013. Т.5. №1. С.35-39 (5 п.л./3 п.л.).

4. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Смирнова З.И., Маскаева Л.Н. Компьютерное моделирование процесса получения твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ гидрохимическим осаждением PbSe и SnSe // Успехи прикладной физики. 2013. Т.1. №4. С.516-519 (4 п.л./3 п.л.).

5. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Компьютерное моделирование процесса гидрохимического осаждения твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т.15. №4. С.537-543 (7 п.л./5 п.л.).

6. Кирсанов А.Ю., Кутявина А.Д., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 22. Термическая стабильность гидрохимически осажденных пересыщенных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ // Бутлеровские сообщения. 2014. Т.39. №9. С.92-97 (6 п.л./4 п.л.).

7. Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Компьютерное моделирование как способ поиска условий целенаправленного синтеза твердых растворов в системе $PbS - Ag_2S$ методом гидрохимического осаждения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2015. Т.12. №2. С.248-252 (5 п.л./4 п.л.).

Другие значимые публикации:

1. Kirsanov A.Y., Markov V.F., Maskaeva L.N. Computer simulation as a way to determine the conditions of purposeful synthesis of $Ag_xPb_{1-x}S$ solid solutions by hydrochemical deposition.// European Reviews of Chemical Research. 2014. V.2. №2. P.86–91.

2. Kirsanov A.Y., Markov V.F., Maskaeva L.N. Computer Simulation of Solid Solution $Ag_xPb_{1-x}S_{1-\delta}$ Hydrochemical Deposition Process // Multifunctional Materials and Modeling. Apple Academic Press. USA. 2015. V.1. P.53-61.
