

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Кирсанов Алексей Юрьевич

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
профессор, доктор химических наук
Марков В.Ф.

Екатеринбург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТАВА ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ	12
1.1. Методы получения пленок халькогенидов металлов	13
1.2. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов и селенидов металлов и твердых растворов на их основе	15
1.3. Прогнозирование состава твердых растворов халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении	17
1.3.1. Прогнозирование условий осаждения твердых растворов халькогенидов металлов заданного состава на основе кинетических исследований	18
1.3.2. Термодинамический расчет граничных условий образования	21
1.4. Факторы, влияющие на процесс формирования пленок	24
1.4.1. Коагуляция	25
1.4.2. Неравновесные термодинамические процессы при формировании пленок халькогенидов металлов	26
1.4.3. Теория вторичной структуры кристалла	28
1.5. Компьютерное моделирование химических процессов	29
1.5.1. Квантово-химические расчеты электронной структуры молекул	30
1.5.2. Моделирование кинетики химических реакций	32
1.5.3. Вычислительные методы прогнозирования процесса формирования и состава кристаллической фазы	33
Выводы по главе 1	35
Глава 2. СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ	36
2.1. Реагенты и условия проведения синтеза	36
2.2. Методика проведения гидрохимического синтеза	37
2.3. Методы исследования структуры и состава осажденных пленок	39
2.3.1. Рентгеноструктурный анализ	39
2.3.2. Полнопрофильный анализ Ритвелда	40
2.3.3. Определение толщины пленки	41
2.3.4. Исследование элементного и фазового составов пленок	41
2.3.5. Исследование микроструктуры пленок	42
2.3.6. Проведение вычислительного эксперимента	43
Глава 3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОСНОВА АГРЕГАТИВНОЙ МОДЕЛИ РОСТА ПЛЕНКИ	44
3.1. Исходные данные для проведения компьютерного моделирования	44
3.2. «Ab initio» подход к расчету электронной структуры и устойчивости решеток	46

3.3. Механизм образования и роста агрегативных частиц в объеме реакционной смеси	50
3.4. Диффузионные потоки	54
3.5. Статистические методы обработки результатов моделирования	58
3.6. Методика проведения вычислительного эксперимента	60
Глава 4. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ PbMeS (Me – Cd, Cu(II), Ag) ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ	62
4.1. Твердый раствор $Cd_xPb_{1-x}S$	64
4.1.1. Выбор концентрационных диапазонов исходных реагентов	65
4.1.2. Результаты моделирования формирования пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ различного состава	66
4.1.3. Экспериментальная проверка результатов моделирования	69
4.1.4. Общая статистическая оценка результатов компьютерного моделирования в системе сульфид свинца – сульфид кадмия	73
4.2. Твердый раствор $Ag_xPb_{1-x}S$	74
4.2.1. Нахождение начальных условий синтеза в системе PbS – Ag_2S	75
4.2.2. Кинетические закономерности гидрохимического синтеза сульфида свинца, сульфида серебра, а также твердого раствора на их основе	78
4.2.3. Анализ результатов вычислительного эксперимента по формированию твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$	79
4.2.4. Сопоставление результатов компьютерного моделирования пленок $Ag_xPb_{1-x}S$ с результатами натуральных экспериментов	82
4.3. Твердый раствор $Cu_xPb_{1-x}S$	88
4.3.1. Определение диапазонов концентрации реагентов	90
4.3.2. Имитационное моделирование формирования пленок $Cu_xPb_{1-x}S$ различного состава	92
4.3.3. Проверка адекватности результатов моделирования	95
Выводы по главе 4	100
Глава 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ PbSe – SnSe	102
5.1. Особенности селенидных систем	102
5.2. Расчет концентрационных диапазонов реагентов и условий совместного осаждения селенидов свинца и олова из водных растворов	105
5.3. Кинетические закономерности гидрохимического синтеза селенида свинца, селенида олова, а также твердого раствора на их основе.	108
5.4. Интерпретация результатов моделирования процесса формирования пленок $Sn_xPb_{1-x}Se$	111
5.5. Контроль адекватности данных компьютерного моделирования состава твердых растворов $Sn_xPb_{1-x}Se$	114
5.6. Статистическая оценка результатов компьютерного моделирования в системе PbSe – SnSe	119

Выводы по главе 5	121
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	122
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	124

ВВЕДЕНИЕ

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.).

Степень разработанности темы

Теме разработки методологии получения полупроводниковых материалов с predetermined составом посвящены работы ряда российских и зарубежных исследователей. Применительно к методу гидрохимического осаждения, преобладающим подходом предварительной оценки состава является анализ кинетики осаждения. Однако до настоящего времени в литературе не рассматривался вопрос построения комплексной модели протекания данного процесса как совокупности квантово-химических расчетов устойчивости соединений и физико-химических закономерностей.

Представленная работа является обобщением результатов построения модели синтеза твердых растворов халькогенидов металлов из водных сред и экспериментальной проверки адекватности полученных расчетных данных.

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 Cu^{II}_xPb_{1-x}S ($x = 0.035$).

7. Сопоставлением результатов моделирования и экспериментальных данных по результатам гидрохимического осаждения на ситалловую подложку пленок 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 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 рецептур для получения 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 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 наименования цитируемой литературы.

Глава 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТАВА ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Вместе с продолжающимся постоянным увеличением вычислительных мощностей современных персональных компьютеров неуклонно растет их использование для осуществления имитационного моделирования различных процессов. В частности, проведение вычислительных экспериментов применительно к химическим процессам приобретает все более широкое использование [1-2].

В данной главе приведены классификация и описание современных способов получения функциональных материалов с широким спектром электрохимических свойств, сфера применения которых варьируется от создания химических сенсоров до материалов солнечной энергетики. Представлен обзор путей и способов использования компьютерного моделирования в химических технологиях, позволяющих с высокой точностью описывать протекание рассматриваемого процесса. Показана необходимость создания математической модели синтеза метастабильных пересыщенных твердых растворов из водных сред.

Следует отметить, что определяющее влияние на функциональные свойства получаемых различными методами твердых растворов оказывают характеристики базового материала. Основное отличие в свойствах состоит в том, что легирование базового халькогенида замещающим компонентом обеспечивает возможность плавного регулирования состава и электрофизических свойств. Например, важнейшим преимуществом твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ перед PbSe является сдвиг максимума и правой границы спектральной чувствительности материала в дальнюю ИК область [3-6]. PbSe является фоточувствительным узкозонным полупроводником с положительным температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны. Легированный оловом селенид свинца обладает чувствительностью в среднем ИК спектральном диапазоне 3–5 мкм [7].

1.1 Методы получения пленок халькогенидов металлов

Повсеместное распространение использования функциональных материалов на основе халькогенидов металлов привело к созданию и апробации множества методов их получения. Наибольший интерес из которых, представляют следующие [8-14]: электрохимическое осаждение, вакуумное термическое испарение химическое осаждение из водных сред, распыление водных растворов с последующим пиролизом, мицелярный синтез в атмосфере аргона и т.д.

Для осуществления большинства из рассмотренных способов получения функциональных материалов требуется создание специфических условий протекания процесса – высокой температуры или глубокого вакуума, либо наличие сложного и дорогостоящего технологического оборудования. Эти требования влекут за собой низкую производительность и высокую себестоимость получаемых материалов. Необходимо отметить, что процесс синтеза должен быть легко управляем, а пленки – равномерными по своей структуре и составу.

В связи с вышесказанным особую привлекательность и перспективы имеет метод гидрохимического осаждения. Его можно представить как композицию топокхимических и автокаталитических реакций с элементами самоорганизации, а образование твердых растворов замещения в данном случае представляется конкурирующими реакциями формирования индивидуальных сульфидов (селенидов) металлов. Синтез ведется в реакционной ванне, включающей соль соответствующего металла, щелочной и комплексообразующий агенты и халькогенизатор. Комплексообразующий агент необходим для замедления процесса образования твердой фазы и обеспечения равномерного роста однородной пленочной структуры за счет уменьшения концентрации свободных ионов металлов в реакционной смеси, а щелочная среда обеспечивает разложение халькогенизатора [15-16].

В общем виде основную реакцию гидрохимического синтеза можно записать в следующем виде:



где MeL_n^{2+} – комплексный ион металла.

Среди преимуществ данного метода – возможность синтеза при низких температурах (283-298 К) [17-18], высокая производительность, одновременное осаждение пленок в реакторе на несколько подложек, геометрическая конфигурация подложек может быть различной как и материал, из которого они изготовлены. Наиболее часто применяются подложки из стекла, сегнетокерамики и кремния [19]. Ключевым же преимуществом является его принадлежность к категории мягкохимических методов, благодаря низкотемпературной организации, именно это позволяет говорить о синтезе метастабильных пересыщенных соединений халькогенидов металлов сложного состава в различных системах [20], формирование которых невозможно при высоких температурах. Неоднократно были получены пересыщенные твердые растворы замещения в системах PbS – CdS, PbS – Ag₂S, PbSe – SnSe и др. с содержанием замещающего компонента значительно превосходящим значение из фазовых диаграмм состояний.

Использование метода гидрохимического осаждения для синтеза тонкопленочных функциональных материалов на основе халькогенидов металлов обладает высокой конкурентоспособностью. Реализация данного способа осуществляется при относительно низких температурах и не требует использования дорогостоящего оборудования для создания необходимых условий протекания процесса, как при вакуумном или эпитаксиальном нанесении слоев. Ключевой особенностью гидрохимического синтеза является его проведение в неравновесных условиях пересыщения водного раствора ионами осаждающихся в нем компонентов, что позволяет отнести его к «мягкохимическим» методам. В результате, на основе халькогенидов металлов могут быть получены устойчивые метастабильные пересыщенные твердые растворы замещения с составами, превышающими таковые по

равновесным фазовым диаграммам, способные к длительному устойчивому существованию без распада.

Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов проводился разными исследователями [21-22]. Отмечено, что физико-химические (толщина, элементный и фазовый составы, преимущественная ориентация микрокристаллитов) и электрофизические характеристики получаемых материалов получаемых пленок являются следствием условий проведения процесса осаждения, т.е. составом и концентрациями исходных реагентов, состоянием среды реактора (температурой, геометрической конфигурацией, давлением) и способом предварительной обработки и активации подложек.

Однако до сих пор, огромный потенциал использования данного метода сильно ограничен отсутствием четко сформулированных теоретических основ его протекания. В большинстве публикаций, связанных с методом гидрохимического осаждения практически не рассматривается химизм процесса и взаимосвязь исходных условий проведения синтеза с характеристиками получаемых функциональных материалов. Соответственно, в настоящий момент нет существующих способов получения пленок predetermined состава, а значит и с predetermined требуемыми электрофизическими, сенсорными и другими характеристиками за счет целенаправленного управления протеканием процесса синтеза.

1.2. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов и селенидов металлов и твердых растворов на их основе

В основе метода гидрохимического синтеза пленок сульфидов и селенидов металлов способность тиоамидов образовывать с солями металлов нерастворимые сульфиды. Образование того или иного комплексного соединения в растворе связывает свободные ионы осаждаемого металла для уменьшения их концентрации.

Единого подхода к объяснению зарождения и роста сульфидов при взаимодействии тиомочевины с солями металлов не сформировано. В частности, существует предположение, что в щелочных растворах происходит гидролитическое разложение тиомочевины с образованием сероводорода, который взаимодействует с ионами металлов. В [23] образование сульфидов объясняется либо разрушением прочных комплексных соединений металлов с тиомочевинной под действием щелочи, либо также как в [24], если ион осаждаемого металла образует с тиомочевинной непрочные комплексы.

Формирование равномерной и прочной структуры тонких пленок на подложках требует достаточно медленного протекания процесса синтеза, что чаще всего обеспечивается возникновением промежуточных стадий с образованием координационное соединение. Существовая достаточно продолжительное время, оно определяет плавный ход протекания реакций. В роли халькогенизатора при гидрохимическом синтезе, в частности пленок сульфида свинца, чаще всего применяется тиомочевина, но известно также использование тиосемикарбазида, тиацтамида и аллилтиомочевины.

В работах Макурина Ю.Н. и Китаева Г.А. квантово-химическими расчетами показана возможность образования PbS через промежуточные комплексные соединения свинец-тиомочевина, а также высказано положение об активации тиамидов гидроксильными ионами [25-26].

Зарождение пленки связано с самопроизвольным возникновением на поверхности подложки мельчайших зародышевых частиц гидроокиси свинца, которые служат начальными центрами образования пленки сульфида свинца.

Автор [27] полагают, что формирование слоя начинается через некий индукционный период, величина которого зависит от концентрации исходных реагентов и условий синтеза. Начальная скорость осаждения определяется наличием центров кристаллизации, которыми выступает

образовавшиеся структуры гидроокиси свинца на диэлектрической подложке.

Данная гипотеза подтверждается и другими исследованиями, где выявлено образование сплошной пленки сульфида свинца на подложке только в случае выпадения осадка гидроокиси свинца в начальный момент после смешивания реагентов.

Твердыми растворами замещения являются фазы переменного состава [], у которых общее число атомов в элементарной ячейке остается постоянным на протяжении всей концентрационной области гомогенности фазы. Фундаментальная разница между химическим соединением и твердым раствором лежит в их структуре. В кристаллической структуре твердого раствора совокупность кристаллографически эквивалентных точек занята статистически распределенными в ней атомами разнородных химических элементов [29].

Получение твердых растворов замещения, в настоящий момент основано на определении областей одновременного образования индивидуальных халькогенидов в соответствии с параметрами системы и физико-химическими характеристиками образующихся соединений, в первую очередь, произведениями растворимости. Синтез твердого раствора является продуктом одновременного протекания двух конкурирующих реакций образования индивидуальных халькогенидов металлов с халькогенионом.

1.3. Прогнозирование состава твердых растворов халькогенидов металлов при синтезе из водных сред

Главным недостатком метода гидрохимического осаждения на данный момент является отсутствие разработанной методологии управления процессом синтеза с целью получения материалов с predetermined составом. Известно достаточно большое число публикаций по получению твердых растворов замещения халькогенидов металлов, но все они

основываются на рецептурно-эмпирическом характере. Существующие методы прогнозирования состава имеют очень ограниченную сферу применимости.

1.3.1. Прогнозирование условий осаждения твердых растворов халькогенидов металлов заданного состава на основе кинетических исследований

Проведение синтеза требует установление расчетным путем области образования халькогенидов металлов, необходимо обратить особое внимание на значение скоростей процесса их синтеза. Знание кинетических особенностей формирования твердой фазы трудно переоценить, так как тесная взаимосвязь и взаимозависимость процессов зарождения и роста пленки определяет, в конечном счете, ее электрофизические и другие свойства. Умение же регулировать скорость протекания тех или иных реакций в системе позволяет не только целенаправленно формировать пленку с кристаллитами различной ориентации и размера, но и ее химический состав [17].

При высоких скоростях образования твердой фазы, превышающих максимально возможную скорость поста пленки, происходит, как правило, формирование полидисперсных, мелких, плохо ограненных кристаллитов и наоборот, невысокие скорости роста приводят к образованию относительно крупных микрочастиц. В свою очередь при синтезе твердых растворов, определяющим фактором формирования их состава является соотношение скоростей синтеза образующих его индивидуальных халькогенидов. В этой связи изучение растворов является одним из важнейших инструментов направленного химического синтеза.

Исследование кинетики осаждения пленок сульфида кадмия [30], сульфида свинца, сульфида серебра [31], селенида свинца [32] показало, что это гетерогенные химические процессы, осложненные автокатализом. Роль

катализатора выполняет образующаяся поверхность твердой фазы халькогенида.

Скорость осаждения халькогенидов металлов при самопроизвольном зарождении твердой фазы, описывается уравнением:

$$W = \frac{dx}{d\tau} = K * S * (a - x), \quad (1.2)$$

где K - константа скорости реакции;

S – изменяющаяся во времени поверхность твердой фазы, выполняющая роль катализатора;

a – начальная концентрация соли металла в реакционной смеси (C_H);

x – количество комплексной соли, которое перешло в сульфид за время τ , эквивалентное ($C_H - C_\tau$).

Для проведения обработки кинетических кривых с учетом изменяющейся во времени поверхности твердой фазы представляется возможным уравнение:

$$\frac{dC}{d\tau} = K_1(C_H - C_\tau)^{2/3} C_\tau, \quad (1.3)$$

которое после интегрирования и упрощений приводится к виду:

$$K_1 C_H^{2/3} \tau = \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{\delta}{(1 - \sqrt[3]{1 - \delta})^3} + \sqrt{3} \cdot \arctg \frac{2\sqrt[3]{1 - \delta} + 1}{\sqrt{3}} - \sqrt{3} \arctg \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (1.4)$$

где $\delta = \frac{C_\tau}{C_H}$ – доля непревращенного в халькогенид металла ко времени τ .

Обозначив правую часть выражения (1.4), которое определяется только глубиной превращения соли металла через Z :

$$Z = K_1 C_H^{2/3} \tau \quad (1.5)$$

При графическом решении уравнения 1.5 в координатах $Z - \tau$ легко определяется константа скорости химической реакции образования халькогенида металла как угловой коэффициент наклона прямой к оси абсцисс.

В свою очередь температурная зависимость константы скорости химической реакции, может быть найдена в соответствии с известным уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1.6)$$

Интегрирование и графическое решение уравнения 1.6 в координатах $\lg K - 1/T$ позволяет найти энергию активации процесса для конкретных условий образования халькогенида металла.

В общем виде формально-математическое описание скорости процесса образования твердой фазы может быть представлено в форме следующего уравнения:

$$W = K \cdot S \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \cdot \Pi \cdot C_1^{n_1}, \quad (1.7)$$

где K – константа скорости реакции;

E – энергия активации процесса;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

S – поверхность твердой фазы;

C_1 – концентрация i -того компонента реакционной смеси;

n_1 – порядок реакции по i -тому компоненту.

Уравнением устанавливается количественная взаимосвязь между всеми компонентами реакционной смеси и скоростью химической реакции образования твердой фазы.

Логично предположить, что состав твердого раствора на основе халькогенидов двух различных металлов $Me^{1-x}Me^1_{1-x}S(Se)$ определяется соотношением скоростей образования их индивидуальных соединений с халькогеном, т.е., например, для сульфидов:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{W_{Me^1_s}}{W_{Me^{1-x}_s}} \quad (1.8)$$

В свою очередь скорости образования индивидуальных халькогенидов можно выразить следующими уравнениями:

$$W_{Me^1_s} = K^1 \exp\left(\frac{E^1}{RT}\right) C_{Me^1} \cdot C_{TM}^{n1} \cdot C_{OH}^{n2} \cdot C_L^{n3} \quad (1.9)$$

$$W_{Me^{11}_s} = K^{11} \exp\left(\frac{E^{11}}{RT}\right) C_{Me^{11}} \cdot C_{TM}^{m1} \cdot C_{OH}^{m2} \cdot C_L^{m3} \quad (1.10)$$

где C_{Me^1} , $C_{Me^{11}}$ – концентрации металлов;

C_{TM} – концентрация тиомочевины;

C_{OH} – концентрация щелочного агента;

C_L – концентрация свободного лиганда;

n_i , m_i – порядки реакций по i -му компоненту соответственное для уравнений скорости образования первого и второго металла.

В результате состав твердого раствора формируется в соответствии с выражением:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{W_{Me^1_s}}{W_{Me^{11}_s}} = \frac{K^1}{K^{11}} \cdot \exp\left(\frac{E^{11}-E^1}{RT}\right) \cdot \frac{C_{Me^1}}{C_{Me^{11}}} \cdot \Pi \cdot C_i^{n1-m1} \quad (1.11)$$

Изменение концентраций компонентов раствора, щелочности, температуры и т.д. приводит к изменению приведенного соотношения, а отсюда к изменению состава твердого раствора. Исследование и установление этих взаимосвязей открывает широкие возможности направленного формирования пленок твердых растворов халькогенидов с требуемым составом, микроструктурой и электрофизическими свойствами [66].

1.3.2. Термодинамический расчет граничных условий образования

Урусовым предложена теория изоморфного замещения [33] с помощью которой возможно оценить изоморфного замещения атомов при формировании твердых растворов.

С точки зрения термодинамики стремление к выравниванию химических потенциалов замещающего компонента в реакционной смеси μ_i^{pc} и в твердой фазе (твердом растворе) μ_i^{tp} определяет его вхождение в структуру твердого раствора, т. е.:

$$\mu_i^{\text{pc}} = \mu_i^{\text{tp}}. \quad (1.12)$$

Минимум свободной энергии Гиббса детерминирует равновесное состояние твердого раствора, и переход в равновесное состояние управляется разностными величинами термодинамических функций равновесного состояния твердого раствора замещения данного состава и механической смеси компонентов, имеющей тот же состав. Урусов [34] приводит следующие условия образования: при $\Delta H_{\text{см}} < 0$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, устойчивых вплоть до низкой температуры, $\Delta H_{\text{см}} > 0$ может соответствовать как непрерывному ряду с областью несмешиваемости при низких температурах ($\Delta H_{\text{см}} < T\Delta S_{\text{см}}$ и $\Delta G_{\text{см}} < 0$), так и полной несмешиваемости компонентов ($\Delta H_{\text{см}} > T\Delta S_{\text{см}}$, $\Delta G_{\text{см}} > 0$). Возможны также промежуточные состояния. Таким образом, чем более положительной величиной является теплота смешения, тем меньше взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии при рассматриваемой температуре.

Основной задачей термодинамического анализа образования твердого раствора является предсказание пределов изоморфного замещения, решение которой сводится к определению $\Delta H_{\text{см}}$.

Следует отметить, что если энтропия решетки имеет строгий смысл только для полностью ионных кристаллов, а для расчета теплоты образования соединений нет надежных теоретических методов, то рассчитать $\Delta H_{\text{см}}$ можно, используя энергию атомизации кристаллов [35]. В этом случае $\Delta H_{\text{см}}$ выражается как разность энергии атомизации твердого раствора и механической смеси чистых компонентов соответствующего состава. Энергия атомизации является универсальной характеристикой энергии связи атомов в кристалле вне зависимости от типа химической связи и, в отличие от U , может быть определена экспериментальным путем. Однако величины теплот смешения, как правило, невелики, а ошибка определения энергий атомизации может быть значительной. Поэтому результат расчета $\Delta H_{\text{см}}$

правильнее рассматривать как качественный и сопоставлять его с имеющимися экспериментальными данными.

Предсказание изоморфного замещения в зависимости от температуры является главной задачей термодинамического анализа образования ТРЗ. Известно уравнения Беккера, для симметричной кривой растворимости при формировании твердых растворов замещения:

$$\frac{RT}{\Delta Q_{\text{вз.об}}} = -\frac{1-2x}{\ln[x/(1-x)]}, \quad (1.13)$$

$\Delta Q_{\text{вз.об}}$ – энергия смещения или взаимообмена.

Данный подход может быть назван приближением симметричных регулярных растворов, и в рассмотренном виде он практически не пригоден для исследуемых квазибинарных систем из-за асимметрии кривых распада [36]. В общем случае $\Delta Q_{\text{вз.об}}$, $\Delta H_{\text{см}}$ и T_{max} зависят от состава раствора:

$$\Delta Q_{\text{вз.об}} \equiv \Delta Q_{\text{см}} = a(\Delta L/L)^2, \quad (1.14)$$

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 a(\Delta L/L)^2, \quad (1.15)$$

где a – некоторый постоянный для данной системы множитель; $\Delta L = (L_2 - L_1)$ – разность межатомных расстояний компонентов; L – среднее межатомное расстояние в твердом растворе, имеющем состав x_1 и x_2 .

По правилу Вегарда $L = x_1 L_1 + x_2 L_2$. Отсюда ясно, что $(\Delta L/L)^2$ меняется с составом. Асимметрия этого размерного параметра зависит от относительной величины ΔL и может быть охарактеризована отношением $\Delta L/L_{\text{ср}}$. Тогда для каждой системы максимальную температуру распада можно найти из соотношения:

$$T_{\text{max}} = (\Delta L/L_{\text{ср}})^2 \quad (1.16)$$

Для определения пределов растворимости в работе [34] предложены номограммы и вспомогательные таблицы, связывающие растворимость компонентов в ТРЗ ($\Delta L/L_{\text{ср}}$) с относительной температурой T/T_{max} .

Установить пределы растворимости x_1 и x_2 можно, если возможен расчет $\Delta H_{\text{см}}$. Согласно энергетической теории изовалентного изоморфизма

Урусова [37], величина и точность определения $\Delta H_{\text{см}}$ зависят не только от соотношения межатомных расстояний и индивидуальных компонентов, но и от сходства или различия кристаллических структур, близости характера химической связи в компонентах, положения химических элементов в периодической системе (в частности, принадлежности к d -элементам), использования либо системы межатомных расстояний в кристаллах, либо ионных радиусов.

Согласно [34], окончательное выражение для теплоты смешения твердого раствора имеет вид:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 [K(\Delta\varepsilon)^2 + m(\Delta L)^2], \quad (1.17)$$

где ΔR – разность радиусов замещающих друг друга компонентов; K, m – некоторые параметры (положительные числа).

В работах [69, 70] Урусовым была введена формула для расчета $\Delta H_{\text{см}}$, учитывающая характер химической связи компонентов:

$$\Delta H_{\text{см}} = 1388 x_1 x_2 \left[\frac{A(\Delta\varepsilon)^2}{L} + \frac{c}{332} (k+l) v_{z_A} z_X \left(\frac{\Delta L}{L} \right)^2 \right], \quad (1.18)$$

где A – константа Маделунга кристаллического соединения $A_k^{1+} X_l^{k-}$ (для распределения зарядов $A_k^{1+} X_l^{k-}$); $\Delta\varepsilon$ – разность степеней ионности связи компонентов ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$); $k+l$ – число атомов в формульной единице (n).

1.4. Факторы, влияющие на процесс формирования пленок

Процесс зарождения и роста тонких пленок халькогенидов металлов имеет сложную природу. Комплексный учет всех действующих факторов и физико-химических законов, оказывающих на него влияние не представляется возможным в виду отсутствия соответствующего математического аппарата и недоступности неограниченного использования кластерных вычислительных мощностей. Однако, в литературе встречаются описания отдельных основообразующих факторов рассматриваемого процесса.

1.4.1. Коагуляция

Основным принципом, определяющим образование первичных частиц в коллоидном растворе, является теория коагуляции [38]. Предпосылки, заложенные в теорию быстрой коагуляции Смолуховского выглядят следующим образом [39]:

- 1) частицы дисперсной фазы сферические, а сами дисперсные системы являются монодисперсными, т.е. содержат частички одного размера;
- 2) скорость коагуляции определяется тремя факторами:
 - радиусом сферы сил притяжения частиц;
 - интенсивностью броуновского движения, которая определяет число столкновений в единицу времени и характеризуется коэффициентом диффузии;
 - начальной концентрацией частиц n_0 ;
- 3) между частицами существуют только силы притяжения.

Последний пункт предполагает, что при любом столкновении частиц в реакционной смеси происходит их агрегация, т.е. слипание.

Очевидно, что вначале будут образовываться агрегаты частиц, состоящие из двух первичных, затем первичная частица может объединяться с агрегатом из двух первичных частиц и образуется новый агрегат, состоящий из трех первичных частиц [40]. Затем к нему присоединится еще одна частица и будет сформирован агрегат из четырех частиц и т.д.

Скорость коагуляции выражается через уменьшение числа частиц в единице объема за единицу времени [41]:

$$v = - dn/dt = kn^2, \quad (1.19)$$

где v – скорость коагуляции;

k – постоянная скорости коагуляции;

n – частичная концентрация (частиц/м³).

Физический смысл постоянной скорости коагуляции заложен в диффузионном механизме движения частиц в объеме, согласно которому столкновение частицы с другой происходит всякий раз при их сближении на расстояние их двойного радиуса [42].

Слипание нового агрегата влечет за собой возможность формирования из составляющих его элементарных частиц новой фазы, вероятность образования которой и ее устойчивости требует оценки.

1.4.2. Неравновесные термодинамические процессы при формировании пленок халькогенидов металлов

Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов, как и любой другой необратимый процесс, вызванный внешними условиями, является неравновесным. Неоднородное распределение исходных реагентов в макроскопических объемах реакционной смеси обуславливает важную роль диффузии в процессе химической реакции. Сами же макроскопические объемы могут находиться в состоянии локального равновесия, а протекающие в них и между ними кинетические процессы описываются термодинамикой необратимых процессов [43-47].

Диффузионный поток определяется законом Фика:

$$j^{(n)} = j^{(n)}(x, t) = -D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (1.20)$$

где $n(x, t)$ – плотность диффундирующего вещества, D – коэффициент диффузии, характеризующий скорость переноса вещества.

Введем понятия гидродинамической пространственной координатной системе $R(x, y, z)$ и гидродинамической шкале времени t , которые являются представителями локальных пространственных областей системы и интервалов времени. На них проведено усреднение, нивелирующее

мелкомасштабные флуктуации. Мелкомасштабные флуктуации – это флуктуации, время существования которых много меньше характерного масштаба времени рассматриваемого процесса. Введение такой системы координат и шкалы времени называется крупнозернистым огрублением пространства и времени.

Если в разных локальных областях (физических элементарных объемах) один или несколько макропараметров системы (плотность, температура и т. д.) имеют различные значения, то система находится в неравновесном состоянии и в ней происходят процессы переноса [48-50]. Описываются процессы переноса в общем виде уравнениями макроскопической физики типа гидродинамических уравнений, т. е. эти процессы описываются как эволюция в пространстве и времени в масштабе крупнозернистого огрубления.

Обозначим любое из экстенсивных свойств в физическом элементарном объеме dr около точки r в момент времени t через $G(t,r)dr$. Тогда в самом общем виде величина G подчиняется уравнению баланса

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -div J_G + \sigma_G \quad (1.21)$$

где J_G – плотность потока свойства, σ_G – изменение величины G в рассматриваемом физическом элементарном объеме за счет наличия в последнем “источников” или “стоков” для свойства.

Уравнение эволюции есть уравнение баланса гидродинамического типа. Уравнение баланса для энтропии запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial(\rho_S)}{\partial t} = -div \vec{J}_S + \sigma_S \quad (1.22)$$

где σ_S – производство энтропии на единицу объема, а J_S – плотность потока энтропии.

Подробный анализ производства энтропии, приведенный в [51] приводит к выражению

$$\sigma_S = \vec{J}_q grad \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \vec{J}_q grad \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} - \frac{\Pi}{T} div \vec{u}_0 \quad (1.23)$$

где $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}$ - тензор вязких напряжений, Π - вязкое трение, а первые два члена аналогии соотношения Клаузиуса [] и соотношения $dS = \frac{dQ}{T}$.

В работах [52-53] рассматривается проблема динамического хаоса, возникающего в процессе эволюции в динамических системах при наличии неустойчивости. Движения в исследуемой системе становятся настолько сложными, что вместо понятия «траектория» они описываются статистическими методами.

1.4.3. Теория вторичной структуры кристалла

В настоящее время накоплен обширный массив опытных фактов, анализ которых неизбежно приводит к следующему выводу: атомно-молекулярная структура, оставаясь основой структуры кристалла, может быть продолжена и дополнена еще одной ступенью организации кристаллической материи - вторичной структурой кристалла (ВСК) [54-55]. Ее следует рассматривать как основу вторичной структуры конденсированной материи, включая аморфное твердое тело и жидкость. Основу концепции вторичной структуры кристаллов составляет понятие "элементарная единица - квант кристалла" [55].

Монокристалл состоит из элементарных единиц - миков (мик - минимальный кристалл). Для неорганических кристаллов типичный размер мика ≈ 300 Å, он содержит $10^6 - 10^8$ атомов (молекул). Форма мика в кристалле - полиэдр, симметрия и форма которого определяются характером межатомных взаимодействий. Мики объединяются в группы (блоки), которые при слиянии образуют монокристалл. Промежутки между миками образуют в монокристалле единую связанную систему - Т-пространство кристалла, которое характеризуется пониженной электронной плотностью и измененными межатомными расстояниями.

Наличие вторичной структуры кристаллов наглядно проявляется при распаде изоморфных твердых растворов. Пересыщенный твердый раствор

распадается с образованием новой фазы. Атомы, концентрация которых избыточна для данных термодинамических условий, покидают объем мика и выходят в T-пространство равномерно через все грани мика. Накапливаясь в близлежащих долах и ланах, эти атомы образуют агрегаты - зародыши новой фазы. В плоскости дола они должны иметь максимально симметричную форму, так как при максимальной симметрии достигается минимум взаимной потенциальной энергии атомов. Поэтому агрегаты имеют форму диска с максимальным диаметром $r_M = 300$ (ребро мика) и толщиной 2 - 5 (промежуток между гранями). Плоскости дисков ориентированы по главным кристаллографическим осям.

Другая часть атомов будет накапливаться в ланах, также образуя агрегаты. Располагаясь вдоль лана, они имеют форму иглы толщиной 3-8. Диффузия атомов вдоль лана идет с повышенной скоростью ("быстрая диффузия") и агрегаты-иглы легко сливаются в направлении диффузии. Поэтому их длина должна быть больше ребра мика (300), а концентрация - меньше числа ланов в 1 см^3 . Иглы также ориентированы по главным кристаллографическим осям.

Исследования показали, что выводы теории ВСК совпадают с экспериментом по всем параметрам: форма, размер, концентрация, кристаллографическая ориентация. В теории дисперсионного твердения материалов [56] диски названы зонами Гинье-Престона, иглы - зонами Гинье-Престона-Багаряцкого.

1.5. Компьютерное моделирование химических процессов образования новой фазы

С развитием компьютерных технологий все большее значение в исследованиях формирования новых соединений с требуемыми функциональными свойствами приобретает моделирование свойств и реакционной способности химических соединений [57-61]. Возможность построения имитационных моделей химических процессов позволяет

значительно сократить количество натуральных экспериментов и повысить эффективность исследовательской деятельности.

Точность результатов моделирования свойств и динамики молекул сопоставима с точностью современного эксперимента. Методы квантовой химии позволяют проводить расчеты строения молекул и межмолекулярных комплексов и систем [62-66] с числом атомов до 1000 и больше.

Одним из самых надежных подходов в моделировании является применение методов «Ab initio», т.е. решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений [67]. Обычно подразумевается прямое решение уравнений квантовой механики. Расчет системы с большим числом атомов в приемлемое время применяются различные предположения и упрощения, например PAW-потенциалы.

Существует множество прикладных пакетов для проведения квантово-химических расчетов и моделирования молекулярной динамики, основанных на положениях «Ab initio»: Gaussian, CPMD, CP2K, NWChem, ABINIT, VASP [68], WIEN2K, GAMESS (US), PC GAMESS, ORCA, CRYSTAL.

1.5.1. Квантово-химические расчеты электронной структуры молекул

Необходимость расчета электронной структуры систем многих частиц требует привлечения математического функционала, сложность решения которого сопоставима с мощностью доступных для исследователя вычислительных мощностей. Наиболее широко используемый метод в вычислительной химии и вычислительной физике – теория функционала плотности или DFT (density functional theory) [69-71].

Суть данного метода заключается в том, что энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц в заданном внешнем поле представляется как однозначный функционал, зависящий только от плотности частиц. В основу метода положены две теоремы Хоэнберга-Кона:

I: Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале $v_{ext}(\mathbf{r})$, потенциал $v_{ext}(\mathbf{r})$ определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния $n(\mathbf{r})$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.24)$$

первое слагаемое – кинетическая энергия электронов;

второе – энергия электронов во внешнем поле;

третье – взаимодействие электронов.

II: Существует универсальный функционал $E[n]$ электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала $v_{ext}(\mathbf{r})$. Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала $v_{ext}(\mathbf{r})$ экстремум $E[n]$ достигается для электронной плотности основного состояния $n(\mathbf{r})$.

Таким образом, значение электронной плотности полностью определяет все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии. При этом существует взаимно однозначное соответствие между плотностью основного состояния многоэлектронной системы, находящейся во внешнем потенциале, и самим потенциалом. Полная энергия квантово-механической системы есть функционал электронной плотности и минимальное значение полной энергии системы точно соответствует основному состоянию ее электронной системы.

Зависимость электронной плотности только от 3 пространственных переменных дает возможность преодолеть проблему расчета электронной структуры как антисимметризованного произведения одноэлектронных функций, где существующие численные методы не позволяют описать систему в виду большого числа степеней свободы [72].

Возможность анализа различных систем при помощи DFT заложена во многие моделирующие пакеты, основанные на принципах «ab initio».

1.5.2. Моделирование кинетики химических реакций

Исследование протекания химических реакций играет важную роль в построении имитационных моделей сложных химических процессов. Для решения этой задачи используются их кинетические модели, представляющие собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений, результатом которых являются функции концентраций реагирующих веществ от независимого аргумента, в частности, определение текущей концентрации реагентов в составе реакционной смеси в зависимости от времени [73-74]. Данный подход – основа компьютерных методов анализа химико-технологических процессов.

На основании закона действующих масс, уравнения скоростей реакций и классическая кинетическая модель выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} B + 2C \xrightarrow{k_2} D . \\ W_1 &= k_1 \cdot C_A ; \\ W_2 &= k_2 \cdot C_B \cdot C_C^2 ; \\ \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 \cdot C_A ; \\ \frac{dC_B}{dt} &= k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \cdot C_C^2 ; \\ \frac{dC_C}{dt} &= 2k_1 \cdot C_A - 2k_2 C_B C_C^2 ; \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_2^2 C_B C_C^2 , \end{aligned} \tag{1.25}$$

где C_A, C_B, C_C, C_D – концентрации веществ, моль/л;

k_i – константа скорости i -й химической реакции первого порядка, с^{-1} ;

W_i – скорость i -й химической реакции, моль/л·с;

t – заданный момент времени, с.

Решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений осуществляется с использованием численного метода Эйлера. Типовой результат кинетического исследования, основанного на математической модели (1.25) влияния времени на концентрацию реагирующих веществ приведен на рисунке 1.

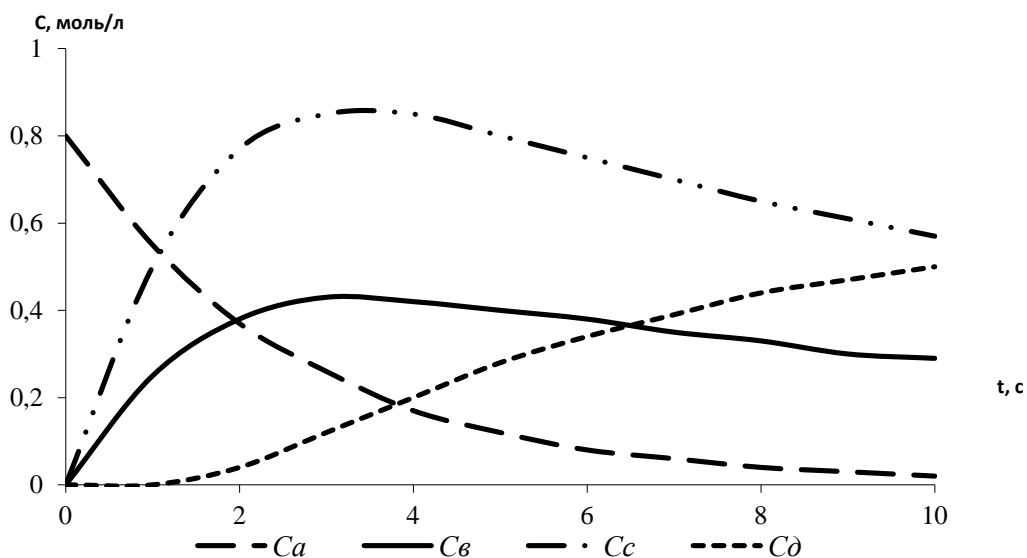


Рисунок. 1.1 – Концентрация исходных реагентов системы от времени протекания процесса

Математическая модель позволяет оптимизировать влияние состава и количественного содержания реагентов на характеристики целевого продукта синтеза.

Дополнительно вводится зависимость константы скорости химической реакции от температуры по уравнению Аррениуса.

1.5.3. Вычислительные методы прогнозирования процесса формирования и состава кристаллической фазы

Процесс роста кристаллов отличается большим разнообразием, следствием чего являются трудности в формализации описания его кинетики, поэтому методы прямого статистического моделирования стали оптимальным путем для исследования его роста. Они позволяют вести учет вероятностного характера событий приводящих к изменению растущей грани

кристалла. Базис для построения модели роста конкретного кристалла основывается на соответствующем типе кристаллической структуры [76].

В случае изучения системы, в которой рост кристалла происходит с включением примесей, что характерно для всех рассматриваемых в работе твердых растворов замещения в халькогенидных системах, приводящим к образованию дефектов структуры возможно использование алгоритма статистического моделирования роста произвольной грани кристалла. При условии, что известна атомная структура, а также вид и численные параметры функций, аппроксимирующих потенциалы межатомного взаимодействия. Параметры кристаллических структур необходимые для построения модели известны благодаря рентгеноструктурному анализу.

Перед началом моделирования осуществляется выбор кристаллической структуры и ее элементного состава, определяются функции потенциалов взаимодействия атомов, геометрическая конфигурация реактора и количество итераций Монте-Карло.

Начальный этап заключается в формировании конфигурации кристалла путем заполнения позиций атомами, последующий процесс роста реализуется как ряд простейших событий. При определенном положении фронта роста в каждой позиции рабочей области в конкретный момент времени может произойти одно из элементарных событий. Для позиции занятой атомом может произойти или отрыв атома или «ничего», соответственно, для пустой области либо присоединение атома, либо «ничего». Вероятность наступления того или иного события определяется физико-химическими процессами на границе раздела фаз «кристалл – среда», и рассчитывается при помощи потенциальных энергий системы.

Каждая итерация алгоритма Монте-Карло [76], состоит из следующей последовательности действий:

1. определяется перечень атомных позиций в рабочей области, для которых может произойти элементарное событие;

2. для каждой атомной позиции из списка вычисляется вероятность наступления того или иного события в зависимости от физико-химических параметров на границе раздела фаз;
3. выполняется то или иное элементарное событие в соответствии с рассчитанной на этапе 2 вероятностью.

После завершения цикла алгоритма Монте-Карло статистическими методами осуществляется количественный анализ структуры образовавшегося кристалла.

Выводы по главе 1

1. Метод гидрохимического осаждения пересыщенных твердых растворов халькогенидов металлов из водных сред позволяет получать метастабильные полупроводниковые материалы с широким диапазоном электрохимических свойств.

2. В настоящий момент в литературе не описана исчерпывающая теоретическая база протекания процесса гидрохимического синтеза, а, следовательно, не существует механизма целенаправленного получения пленок требуемого состава.

3. Отсутствие литературных данных по моделированию процесса образования и роста твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении.

В связи с изложенным целью настоящей работы является построение имитационной модели образования и роста твердой фазы сульфидов и селенидов металлов и твердых растворов на их основе методом гидрохимического осаждения, Подтверждение адекватности модели путем проведения целенаправленного синтеза твердых растворов замещения в системах CuS-PbS, CdS-PbS, PbSe-SnSe, PbS-Ag₂S.

Глава 2. СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

2.1. Реагенты и условия проведения синтеза

Благодаря ключевым преимуществам метода гидрохимического синтеза, таким как низкотемпературная организация, высокая производительность и скорость протекания, для его проведения не требуется сложных технологических решений для создания условий проведения реакции.

Для проведения гидрохимического осаждения полупроводниковых пленок сульфидов и селенидов металлов в системах PbS-CdS, PbS-Ag₂S, PbS-CuS и PbSe-SnSe, а также ТРЗ на их основе были использованы:

- Свинец диацетат тригидрат $Pb(CH_3COO)_2$ (чда)
- Медь динитрат пентагидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (чда)
- Медь дихлорид $CuCl_2$ (чда)
- Кадмий дихлорид $CdCl_2$ (чда)
- Серебра нитрат $AgNO_3$ (чда)
- Аммиак $NH_3 \cdot H_2O$ (хч)
- Тиомочевина N_2H_4CS (чда)
- Селеномочевина $(NH_2)_2CSe$ (чда)
- Натрий лимоннокислый трехзамещенный $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5.5H_2O$ (чда)
- Гидроксиламин солянокислый $NH_2OH \cdot HCl$ (чда)

Реакционные смеси необходимого состава, обеспечивающие протекания процесса гидрохимического синтеза, производилось на основе композиции 0.5, 1.0 и 1.5М растворов исходных реагентов приготовленных на дистиллированной воде. Для контроля водородного показателя (рН) растворов реагентов использовали рН-метр марки И-130, точность измерения до ± 0.01 ед.

2.2. Методика проведения гидрохимического синтеза

Гидрохимическое осаждение пленок халькогенидов металлов, а также ТРЗ на их основе, производилось на подложки из ситалла марки СТ-50. Выбор данного стеклокерамического материала в качестве подложки обусловлен плотноупакованной кристаллической структурой, исключающей пористость материала

Важный этап подготовки подложки перед ее использованием для осаждения полупроводниковой пленки состоит из следующих последовательных действий:

1. Протирание поверхности содой
2. Промывка водопроводной водой
3. Помещение в раствор фтористоводородной кислоты (5 секунд)
4. Промывка дистиллированной водой
5. Помещение в нагретую до 343К хромовую смесь (20 минут)
6. Промывка дистиллированной водой

Выполнение вышеуказанных действий позволяет полностью обезжирить рабочую поверхность подложки и увеличить адгезионные свойства. В случае необходимости создания на ее поверхности каталитических центров (для систем $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$ и $\text{PbS} - \text{CuS}$) подложка дополнительно выдерживалась в течение 2 минут в кислом растворе хлористого олова ($[\text{SnCl}_2] = 120 \text{ г.л}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 60 \text{ мл.л}^{-1}$) с последующей промывкой дистиллированной водой температурой 333К и погружением на 10 минут в 0.75 М раствор тиомочевины.

Оценка качества проведения процесса подготовки рабочей поверхности производилась визуально – тщательно подготовленная поверхность должна равномерно смачиваться дистиллированной водой.

Высокая воспроизводимость получаемых тонких полупроводниковых пленок сульфидов и селенидов металлов достигалась только при условии соблюдения строго определенной последовательности смешивания растворов

исходных реагентов и температурного режима. Причина необходимости стандартизации заключается в гетерогенной природе процесса осаждения сульфидов и селенидов металлов, скорость которого определяется величиной поверхности твердой фазы, образующейся в реакторе во время протекания синтеза.

При синтезе пленок в системах $\text{PbS} - \text{CdS}$ и $\text{PbS} - \text{CuS}$ были отдельно приготовлены растворы комплексов свинца добавлением к раствору соли свинца лимоннокислого трехзамещенного натрия и растворы комплекса замещающего металла (в качестве лиганда использовался аммиак). Следующим этапом в емкость, содержащую комплекс свинца добавляли комплекс второго металла, а также необходимое количество воды и тиомочевины с последующим эффективным перемешиванием полученной реакционной смеси.

Для синтеза пленок в системе $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$, связывание ионов серебра осуществлялось добавлением в комплекс к необходимому объему тиомочевины расчетного количества AgNO_3 и аммиака, далее данная смесь добавлялась в комплекс свинца.

Процесс гидрохимического осаждения проходил в стеклянных герметичных реакторах (рисунок 2.1) объемом 100 и 500 мл. Ситалловые подложки были закреплены стороной вниз (угол 15°). Поддержание требуемой постоянной температуры реакционной смеси достигалось помещением реактора в термостат U-10 (U-4) с точностью измерения температуры $\pm 0.1^\circ$. Процесс осаждения пленок занимал от 9 до 120 минут.

По истечению времени синтеза, пленки извлекались из держателя и подвергались промывке в дистиллированной воде, протирке ватным тампоном и высушиванию.

После извлечения из реактора, пленки были промыты теплой дистиллированной водой и протерты влажным ватным диском. Перед помещением в эксикатор производилась их сушка на воздухе.

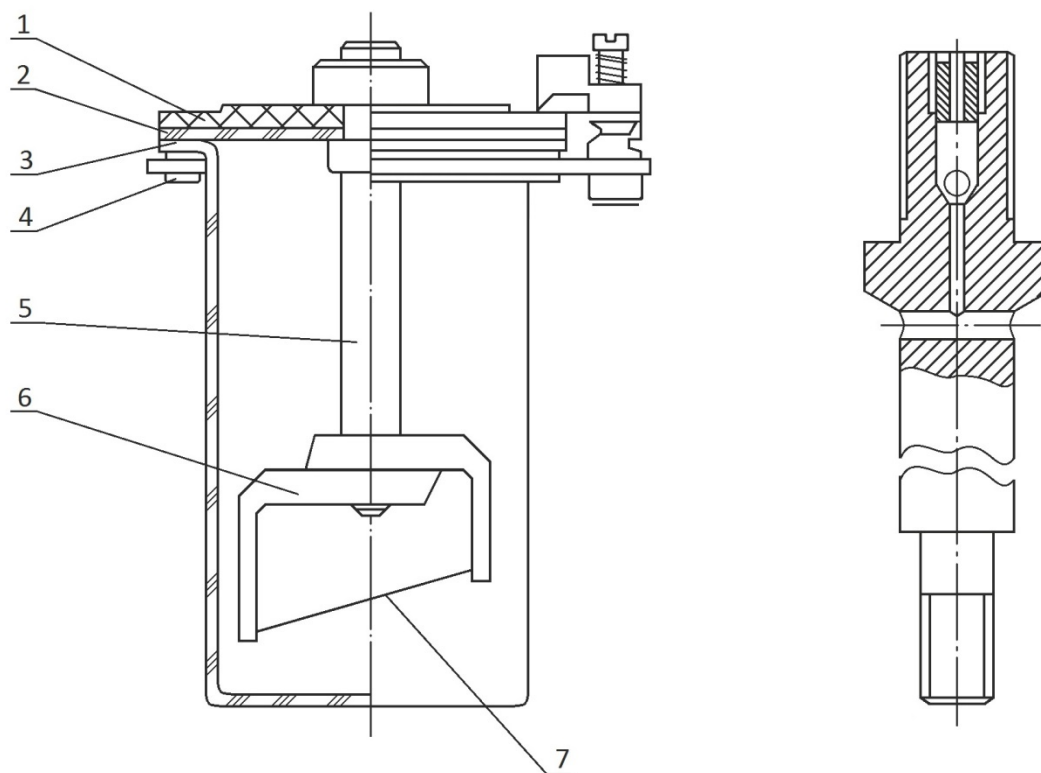


Рисунок 2.1 – Схема реактора: 1 – фторопластовый диск; 2 – стеклодиск; 3 – стеклянный стакан; 4 – устройство герметизации; 5 – шток с клапаном; 6 – держатель стеклокерамической подложки; 7 – стеклокерамическая подложка.

2.3. Методы исследования структуры и состава осажденных пленок

2.3.1. Рентгеноструктурный анализ

Детальное исследование структурного состояния осажденных пленок проводилось с помощью дифракции рентгеновских лучей. Для получения рентгенограмм использовался дифрактометр «Дрон-4» в интервале углов 2θ 20 – 100 градусов (режим: пошаговое сканирование; шаг $\Delta(2\theta) = 0.02$ градуса), время накопления сигнала в точке составляло 5 секунд.

По расщеплению линий (331), (400) и (420), расположенных в больших углах, был определен параметр решетки $a(x)$ пересыщенных твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$. Содержание сульфида металла в ТРЗ

оценивали по правилу Вегарда, принимая аддитивность зависимости $a(x)$. Данное соотношение выглядит следующим образом:

$$a(x) = xa_{\text{CdS}} + (1 - x)a_{\text{PbS}}, \quad (2.1)$$

откуда

$$x = [a_{\text{PbS}} - a(x)] / (a_{\text{PbS}} - a_{\text{CdS}}). \quad (2.2)$$

Содержание замещающего компонента было определено с точностью ± 0.4 мол.%, доверительная вероятность – 90%.

Для твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}_{1-\delta}$, $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}_{1-\delta}$ и $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ величина периода кристаллической решетки была найдена методом Нельсона-Райли.

2.3.2. Полнопрофильный анализ Ритвелда

Для извлечения максимального количества информации, содержащейся в экспериментах пошагового сканирования поликристаллических дифрактограмм был использован полнопрофильный анализ Ритвелда, основанный на использовании профильных интенсивностей вместо интегральных [77]. Математическая формулировка метода Ритвелда представляет собой классический метод наименьших квадратов Ньютона-Гаусса. Он сводится к минимизации квадрата разности между экспериментальным и рассчитанным профилем с оптимизацией набора профильных и структурных параметров фаз-компонентов исследуемого материала.

Для применения данного метода к полученным дифрактограммам использована программа Fullprof, именно в ней проводилось автоматическое сопоставление теоретического профиля дифрактограмм с экспериментальным. При этом были уточнены следующие параметры:

- Координаты атомов;
- Общий тепловой фактор;
- Индивидуальные изотропные или анизотропные тепловые факторы;
- Параметры полуширины линий;

- Сдвиг дифрактограммы как целого;
- Параметры асимметрии;
- Фактор текстуры;
- Масштабный коэффициент;
- Параметр решетки;
- Параметр функции, описывающий профиль;
- Коэффициенты фона.

2.3.3 Определение толщины пленки

Толщина полученных пленок твердых растворов замещения измерялась при помощи анализа спектров отражения, для снятия которых использовался инфракрасный спектрофотометр Secord-75 в интервале длин волн 2.5-25.0 мкм.

Формула для расчета толщины пленки имеет следующий вид:

$$2dn = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (2.3)$$

где d – толщина поликристаллической пленки;

n – показатель преломления материала;

λ_1 и λ_2 – длины волн максимума интерференции k и $k+1$ порядка.

Для подтверждения адекватности полученных результатов определения толщины была проведена серия контрольных проверок весовым методом. Было выявлено хорошее соответствие, что позволило считать рассчитанные показатели объективными.

2.3.4 Исследование элементного и фазового составов пленок

Элементный анализ синтезированных пленок был проведен на микроанализаторах Camebax или Superzond JCXA-733с. В сочетании с Superzond JCXA-733с использован энергодисперсионный спектрометр AN 10/85s (ток зонда $5 \cdot 10^{-9}$ А, ускоряющее напряжение 20 кВ) с использованием стандартных эталонов фирмы Link. Напряжение на микроанализаторе

Самых составляло 14 кВ. Линейные размеры пленки при исследовании составляли 200×150 мкм. Определения были проведены в трех параллелях.

Для анализа пленок сульфидов металлов и одновременного определения химического состава использовался энерго-дисперсионный спектрометр INCA ENERGY 200. Съемка спектров осуществлялась при ускоряющем напряжении 20 кВ при наклоне образца 35°.

Для регистрации наличия примесей в осажденных полупроводниковых пленках проводились масс-термо-десорбционными исследования на масс-спектрометре МИ-1201.

Фазовый анализ синтезированных полупроводниковых структур халькогенидов металлов, а также ТРЗ на их основе во всех рассматриваемых в системах, был осуществлен в сочетании с элементным анализом и спектроскопией комбинационного рассеяния на дифрактометре «ДРОН-3». Интервал углов составлял от 12 до 100° при медном излучении. Напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ при скорости проведения съемки 0.5 град·мин⁻¹.

2.3.5 Исследование микроструктуры пленок

Для получения электронно-микроскопических изображений использовался сканирующий растровый микроскоп Scanning Electron Microscope JEOL JSM-5900LV, оснащенный энергодисперсионным микроанализатором. Его технические характеристики позволяют проводить исследование структуры, морфологии, распределения и формы частиц для микроанализа в точке с локальностью до 1 мкм, точностью до 1-2% и абсолютной чувствительностью до 10⁻¹³ по линии сканирования.

Для изучения механизма образования сульфидов и селенидов металлов в нанометровом пространственном разрешении в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) был использован сканирующий зондовый

микроскоп Explorer (ThermoMicroscopes). Зондом использовались кантилеверы из нитрида кремния (Si_3N_4) (резонансная частота 17 кГц).

2.3.6 Проведение 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 при помощи пакета прикладных программ VASP совместно с его разработчиками.

Реализация разработанной математической модели процесса образования и роста твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении была реализована в виде надстройки над VASP.

Проведение второй стадии имитационного моделирования осуществлено на виртуальной машине VMware Workstation в среде Ubuntu 10.10 Maverick Meerkat, установленной на персональной рабочей станции. Ее функциональные характеристики приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики рабочей станции

Процессор	Intel Core i7-3770K @ 3.50GHz
Оперативная память	8 Gb
Жесткий диск	Seagate Barracuda ST1500DM003 1.5TB 7200 RPM 64MB Cache SATA 6.0Gb/s
Видеокарта	Intel HD Graphics 4000
Операционная система	Windows 8.1 x64 Лицензия 00178-10297-54218-AA558

Глава 3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОСНОВА АГРЕГАТИВНОЙ МОДЕЛИ РОСТА ПЛЕНКИ

Проведение вычислительного эксперимента по моделированию процесса образования и роста пленок твердых растворов халькогенидов металлов было проведено последовательно в две стадии.

На первом этапе определяется набор потенциальных соединений, которые могут быть образованы компонентами исходных реагентов, а также проводится оценка вероятности их образования и количественное содержание в объеме реакционной смеси в зависимости от условий среды.

На втором этапе при помощи теории быстрой коагуляции и термодинамических диффузионных потоков происходит образование агрегатов новой фазы в результате объединения и реорганизации движущихся в объеме частиц.

3.1. Исходные данные для проведения компьютерного моделирования

Расчет требует данные о состоянии и элементах моделируемой системы. В частности: геометрическая конфигурация реактора, перечень и концентрации исходных реагентов, состояние среды (температура и время протекания синтеза).

Реактор представляет собой цилиндр, в котором на высоте $2/3$ от общей высоты под углом 15° закреплена подложка, для проведения эксперимента в приемлемое время он разбит на множество микрообъемов. В каждом из которых, в зависимости от содержания частиц, происходит образование новой фазы под действием слипания с последующей оценкой устойчивости получаемых соединений.

Для каждого из атомов, входящих в состав исходных реагентов, задаются его физико-химические свойства. Для проведения квантово-

химических расчетов устойчивости решеток потенциально возможных соединений указывается тип и характеристики их кристаллических решеток.

Классическое представление атома как совокупности протонов и нейтронов, окруженных отрицательно заряженными электронами сформулированное Бором и Резерфордом в рамках планетарной модели, является основой современного видения его структуры.

Количество протонов детерминирует электрический заряд ядра, связи между числом нейтронов и свойствами атома не обнаружено.

Для описания конфигурации электронной оболочки атома влияющей на химические свойства применяется квантовая механика. Однако, согласно квантовой механике, траектория движения электронов вокруг ядер не может быть представлена сколь либо определенным образом, т.к. неопределенность координаты сопоставима с линейными размерами атомов.

Используемые в расчете характеристики атомов:

1. атомная масса;
2. атомный радиус, несмотря на то, что атомы не имеют четких границ, ему приписывается некоторый определённый радиус, полагая, что в сфере этого радиуса заключено порядка 90% электронной плотности;
3. магнитный момент или квантово-химическое свойство «спин»;
4. энергетические уровни;
5. валентность;
6. дисперсное притяжение;
7. энергия сродства к электрону;
8. электроотрицательность.

Данные значения и также тип, характеристики кристаллических решеток, требуемые для расчета псевдопотенциалы образующихся в процессе синтеза соединений являются справочными величинами и в тексте работы приведены не будут.

3.2. «Ab initio» подход к расчету электронной структуры и устойчивости решеток

В русскоязычной научной литературе методы *ab initio* называют еще неэмпирическими. Задача любого *ab initio* метода заключается в том, чтобы для данного химического соединения с заданной кристаллической структурой рассчитать его физические и химические свойства как можно точнее и с минимальными затратами компьютерных ресурсов без использования какой бы то ни было эмпирической информации [78, 79].

Квантово-механическое описание должно касаться всех частиц, и электронов, и ядер. Однако на практике используется приближение Борна-Оппенгеймера, в котором не учитывается движение ядер и полагается, что электроны движутся в потенциале, создаваемом системой неподвижных ядер, а ядерное движение исследуется уже *a posteriori*.

Перед началом квантово-механических расчетов электронной структуры исследуемого объекта, необходимо сделать выбор гамильтониана. Иными словами необходимо определиться какие взаимодействия должны быть учтены и в каком виде [80]. В большинстве случаев достаточно рассматривать нерелятивистский гамильтониан, который включает кинетическую энергию, кулоновское взаимодействие электронов с ядрами и между собой, а также электростатическое взаимодействие ядер. Но при работе с тяжелыми атомами, которые составляют основу пленок халькогенидов металлов в нерелятивистский гамильтониан необходимо добавить член, отвечающий за спин-орбитальное взаимодействие.

Вид гамильтониана и число электронов содержат всю необходимую информацию об электронной структуре системы, как статическую, так и динамическую. Затем необходимо учесть, что рассматриваемая система электрически нейтральна, т.е. число электронов, приходящихся на элементарную ячейку равно суммарному ядерному заряду.

Для детерминирования основного состояния системы необходимо решить уравнение Шредингера и найти энергию основного состояния,

которая соответствует наименьшему собственному значению для данной конфигурации ядер. Однако решить такое уравнение в общем виде для многоэлектронной системы невозможно, поэтому для его решения используют ряд методов, сводящих, как правило, решение многоэлектронной задачи к одноэлектронной.

Одним из способов замены является использование теории функционала плотности [81-85], где функционал определяется нахождением минимального значения наблюдаемой энергии по всем волновым функциям для заданного числа электронов N , которые определяют электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$:

$$E[n] = \inf \left\{ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \psi \right\rangle = \rho(\vec{r}) \right\} \quad (3.1)$$

где N - число электронов.

Для многочастичной системы вычисление гамильтониана в явном виде требует значительной вычислительной мощности и поэтому не применяется на практике [86, 87]. Функционал представляет из себя сумму функционалов обменно-корреляционного взаимодействия между электронами $E_{ec}[\rho(\mathbf{r})]$, классического электростатического взаимодействия $U[\rho(\mathbf{r})]$ и кинетической энергии невзаимодействующих частиц $T[\rho(\mathbf{r})]$:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + E_{ec}[\rho(\vec{r})] \quad (3.2)$$

Т.к. $\rho(\mathbf{r}) = \sum |\psi(\mathbf{r})|^2$, $T[\rho(\mathbf{r})]$ в формализме Кона - Шема может быть записан в следующем виде:

$$T[\rho(\vec{r})] = \sum_i d\vec{r} \left\langle \psi_i(\vec{r}) \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \psi_i(\vec{r}) \right\rangle \quad (3.3)$$

Стандартный вид $U[\rho(\mathbf{r})]$:

$$U[\rho(\vec{r})] = \sum_i \int d\vec{r} \left\langle \psi_i(\vec{r}) \left| \sum_A \frac{-Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right| \psi_i(\vec{r}) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j d\vec{r} d\vec{r}' \left\langle \frac{\psi_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\rangle + \sum_A \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (3.4)$$

где Z_A, Z_B и R_A, R_B – заряды ядер и координаты атомов A и B .

Уравнение Кона-Шема:

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + \sum_A \frac{-Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{ec}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (3.5)$$

где $\frac{\delta E_{ec}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{ec}(\vec{r})$,

Следует отметить, что при практическом применении теории функционала плотности:

$$E_{ec}[\rho(\vec{r})] = \int v_{ec}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.6)$$

где $v_{ec}(\vec{r})$ – обменно-корреляционная энергетическая плотность.

Проведение корректного расчета электронных свойств молекул требуют учитывать градиентные разложения обменно-корреляционной энергетической плотности [88]. Т.к. она представляет собой нелокальную функцию электронной и спиновой плотности.

Несмотря на то, что теория функционала плотности доказана только для основного состояния, ее применение оправдано, т.к. она сводит многоэлектронную задачу к одночастичной с эффективным локальным потенциалом. К тому же, все вклады в полную энергию системы в данном методе вычисляются математически точно.

Наиболее сложным этапом в определении свойств реальных веществ методами DFT является построение обменно-корреляционного функционала [89-90]. Точное выражение функционала $E_{ec}[\rho(r)]$ для системы взаимодействующих частиц записывается в виде кулоновского взаимодействия электрона с окружающей обменно-корреляционной дыркой с плотностью заряда $\rho_{ec}(r, r-r')$:

$$E_{ec} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \int d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho_{ec}(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r}), \quad (3.7)$$

где

$$\rho_{ec}(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r}) = \rho(\vec{r}) \int_0^1 d\lambda [g(\vec{r}, \vec{r}', \lambda - 1)]$$

λ – константа взаимодействия,

$g(r, r', \lambda)$ – парная корреляционная функция системы с электронной плотностью $\rho(r)$ и парным кулоновским λU_{ee} .

В случае изотропности кулоновского взаимодействия, заменяя $R = r - r'$, можно записать:

$$E_{ec} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \int_0^\infty R dR \int d\Omega \rho_{ec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.8)$$

Для проведения расчетов в приемлемое время используются различные приближения для обменно-корреляционного потенциала $E_{ec}[\rho(r)]$. Например, выбрав $\rho_{ec}(r, r'-r)$ в таком же виде, как и для однородного электронного газа, заменим в каждой точке пространства на $\rho_{ec}(r)$ (приближение локальной электронной плотности):

$$\rho_{ec}(\vec{r}, \vec{r}'-\vec{r}) = \rho_{ec}(\vec{r}) \int_0^1 d\lambda [g_0(|\vec{r}-\vec{r}'|, \lambda, \rho(\vec{r})) - 1] \quad (3.9)$$

где $g_0(|r-r'|, \lambda, \rho(r))$ – парная корреляционная функция однородной электронной системы.

Таким образом, получим LDA в виде:

$$E_{ec}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{ec}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.10)$$

Выбор приближения LDA [91, 92] применительно к моделированию гидрохимического синтеза твердых растворов обусловлен достаточно близким описанием таких свойств как структурные характеристики кристаллов, т.к. интегральные свойства зависят в первую очередь от полной энергии, и малый вклад обменно-корреляционной части не имеет большого значения.

Практический интерес применения теории функционала плотности при исследовании протекания процесса гидрохимического синтеза заключается в оценке устойчивости решеток пересыщенных твердых растворов, которые потенциально могут быть сформированы из находящихся в агрегате частиц. Тип кристаллической решетки и положения атомов в ней для каждого из твердых растворов известны. В работе принято допущение, что увеличение

вхождения замещающего компонента в решетку базового халькогенида происходит пространственно-симметрично. Базисы для расчета выбираются эмпирическим путем.

3.3. Механизм образования и роста агрегативных частиц в объеме реакционной смеси

В процессе псевдослучайного движения частицы в объеме реакционной смеси она обладает электрическим потенциалом ζ , который определяет ее устойчивость к агрегированию с другими частицами при столкновении. Природа Дзета-потенциала заключается в невозможности мгновенной компенсации заряда потенциалопределяющих ионов противоположными, при достаточном количестве которых ζ -потенциал уменьшается и происходит слипание частиц [39].

Непосредственно после столкновения и слипания двух коллоидных частиц образование единого агрегата не происходит, т.к. их электрический заряд не меняется, соответственно необходимо учитывать равновесную счетную концентрацию (C_∞) агрегатов в кинетическом уравнении Смолуховского. Ее значение определяется электростатическим отталкиванием частиц образовавшегося агрегата и прочности сцепления частиц в агрегате. Допуская второй порядок для кинетики слипания частиц с учетом C_∞ :

$$-\frac{dC}{dt} = K(C - C_\infty)^2 \quad (3.11)$$

где C – текущая концентрация частиц, $\frac{1}{\text{см}^3}$.

Решение выглядит следующим образом:

$$\frac{C_0 - C_\infty}{C - C_\infty} = 1 + (C_0 - C_\infty)K\tau \quad (3.12)$$

где C_0 – начальная счетная концентрация частиц, $\frac{1}{\text{см}^3}$, K – константа скорости коагуляции, $\frac{\text{м}^3}{\text{сек}}$.

Кинетическое уравнение Смолуховского:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0 K \tau \quad (3.13)$$

является частным случаем при $C_\infty=0$.

Уравнение Смолуховского [42] хорошо согласуется с реальным процессом на начальной стадии, пока убыль концентрации частиц идет быстро. Следует отметить, что экспериментальные исследования осаждения тонких пленок из водных растворов показали наличие индукционного периода в начале процесса, в течение которого образуются первичные зародыши. Эта стадия является наиболее важной в формировании и росте пленок твердых растворов, поэтому согласованность теории быстрой коагуляции на ее протекании критична для выбранного нами подхода.

Примем C_0 за единицу, при этом текущая концентрация и равновесная концентрация будут выражены в долях единицы, а C_∞ можно рассчитать исходя из координат двух экспериментальных точек (τ_1, C_1) и (τ_2, C_2) :

$$C_\infty = \frac{C_2 - \frac{1-C_2\tau_1}{1-C_1\tau_2} C_1}{1 - \frac{1-C_2\tau_1}{1-C_1\tau_2}} \quad (3.14)$$

Умножив значения C_∞ на C_0 можно выразить значение константы скорости коагуляции:

$$\frac{1}{C-C_\infty} = \frac{1}{C_0-C_\infty} + K\tau \quad (3.15)$$

Константу скорости можно найти из тангенса угла наклона прямой в координатах: $\frac{1}{C_0-C_\infty}$ – время.

Определение энергии активации процесса коагуляции нельзя производить только на основании зависимости скорости от температуры без учета изменения вязкости реакционной смеси, в которой протекает процесс.

Согласно Смолуховскому, константа скорости коагуляции определяется при помощи следующей формулы:

$$K = \frac{4kT}{3\eta} W \quad (3.16)$$

где: k – константа Больцмана, $\frac{\text{эрг}}{\text{град}}$,

T – абсолютная температура, град,

η - вязкость коллоидного раствора, $\frac{\text{дин}\cdot\text{сек}}{\text{см}^2}$,

W – вероятность эффективного столкновения частиц.

По значению константы скорости, можно рассчитать вероятность эффективного столкновения частиц, по зависимости которой от температуры протекания процесса определяется энергия активации (E):

$$W = W_0 \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \quad (3.17)$$

Данный подход решает проблему учета вязкости коллоидного раствора и температуры, что позволяет найти более точное значение энергии активации процесса.

Следует отметить, что даже в случае «сверхбыстрой» коагуляции, когда $W > 1$ (без учета полярности) и коллоидные частицы притягиваются друг к другу, $\zeta \neq 0$. С увеличением числа частиц в агрегате электростатический барьер растет. В совокупности с броуновским движением и диффузионными потоками массопереноса крупные неустойчивые агрегаты, в которых не произошло объединение до единой структуры – разрушаются.

Движение частиц и образовавшихся в результате слипания фрактальных зародышей в микрообъемах определяется броуновским движением, т.е. оно имеет непрерывный хаотический характер. Интенсивность движения возрастает с ростом температуры среды и продолжается неограниченно долго без каких-либо видимых изменений. Интенсивность броуновского движения также возрастает с уменьшением размера и массы частиц, а также при уменьшении вязкости среды.

Математически броуновское движение описывается при помощи Винеровского процесса.

Случайный процесс $\xi(t, \omega), t \in T = [0, \infty)$ является винеровским при выполнении следующих условий:

- 1) $\xi(0, \omega) \equiv 0$;
- 2) для $\forall N > 1$ и $t_k \in T, k = \overline{1, N}$ $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_N$, случайные векторы $\xi(t_1, \omega), \xi(t_2, \omega) - \xi(t_1, \omega), \dots, \xi(t_N, \omega) - \xi(t_{N-1}, \omega)$ независимы;
- 3) для $\forall t_1, t_2 \in T, 0 \leq t_1 < t_2$, случайный вектор $\xi(t_2, \omega) - \xi(t_1, \omega)$ распределен по нормальному закону с нулевым математическим ожиданием и ковариационной матрицей $(t_1, t_2) \sigma^2 I_n$, где $I_n \in M_n(R)$.

Рассмотрим элементарную частицу, находящуюся в объеме реакционной смеси. Ее координаты в произвольный не начальный момент времени обозначим через $\xi_1(t), \xi_2(t), \xi_3(t)$. Для упрощения, положение частицы в момент времени $t=0$ принимается за начало координат, т.е. $\xi_k(0) = 0, k = 1, 2, 3$. Движение частицы представляется результатом изменения импульса за счет большого числа независимых с другими частицами, двигающимися в объеме реакционной смеси, соответственно, применима центральная предельная теорема. Кроме того, допускается:

- 1) смещения частицы в ортогональных направлениях случаются независимо;
- 2) $\xi_k(t), k = 1, 2, 3$, распределены по нормальному закону;
- 3) перемещения частицы в каждом из ортогональных направлений на разных временных интервалах $0 < t_1 < \dots < t_N$ являются независимыми случайными величинами $\xi_k(t_1), \xi_k(t_2) - \xi_k(t_1), \dots, \xi_k(t_N) - \xi_k(t_{N-1})$;
- 4) перемещение элементарной частицы в каждом ортогональном направлении в интервале $(t, t+h)$, равно $\xi_k(t+h) - \xi_k(t)$, имеет ту же функцию распределения, что и смещение $\xi_k(h) - \xi_k(0)$, где $\xi_k(0) \equiv 0$.

Необходимо отметить, что постоянная σ^2 интерпретируется как коэффициент диффузии:

$$\sigma^2(t) = D[\xi_k(t)] = \sigma^2 t, t \geq 0 \quad (3.18)$$

Т.к. согласно допущениям 3 и 4:

$$D[\xi_k(t+h)] = D[\xi_k(t)] + D[\xi_k(t+h) - \xi_k(t)], \quad (3.19)$$

$$\sigma^2(t+h) \equiv \sigma^2(t) + D[\xi_k(t+h) - \xi_k(t)]. \quad (3.20)$$

$$D[\xi_k(t+h) - \xi_k(t)] = D[\xi_k(h)], \quad (3.21)$$

$$\sigma^2(t+h) \equiv \sigma^2(t) + \sigma^2(h), \quad (3.22)$$

Принято допущение, что при достижении агрегатом критического размера, величина которого зависит от конкретной системы, он становится инертным и формирует осадок.

3.4. Диффузионные потоки

При рассмотрении математического аппарата диффузии следует помнить, что до сих пор не получено удовлетворительное обобщение теории диффузии применительно к диффузии вообще [44]. Многие вопросы, связанные с диффузией, до сих пор еще строго не решены, хотя эта область богата данными как математического, так и экспериментального характера.

Общая схема математического описания процесса диффузии представлена на рисунке 3.1

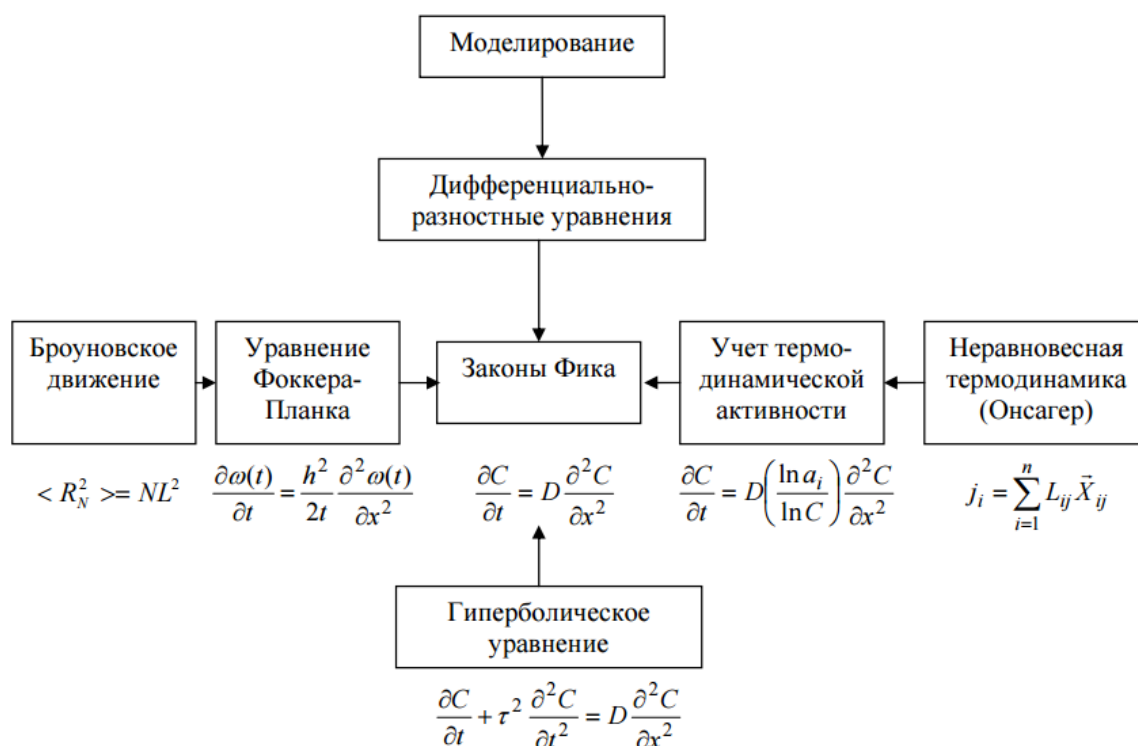


Рисунок 3.1 – Схема описания процесса диффузии

Изменение термодинамического потенциала в ходе диффузии – основное свойство диффузионного процесса. Свободную энтальпию, или иначе, термодинамический потенциал, или же, если имеются смешанные фазы, химический потенциал системы можно разложить на член, содержащий только чисто энергетический вклад, и другой член, содержащий энтропийную долю. Во многих реальных случаях внутренняя энергия U системы не подвергается существенным изменениям во время процесса диффузии.

Энтропийный (концентрационный) подход справедлив только при анализе разбавленных растворов, т.е. лишь в частном случае диффузионных систем [45]. В реальности, наряду с рассмотрением диффузионных процессов, основанных только на различиях концентраций, часто приходится учитывать и различия химических потенциалов. Например, введение в уравнение диффузии градиента химических потенциалов позволяет избежать

рассмотрения псевдофизических проблем, типа проблемы «отрицательной диффузии».

Согласно термодинамике неравновесных процессов общей характеристикой протекания необратимого процесса в непрерывной системе является локальное производство энтропии, описываемое с помощью диссипативной функции.

Поток субстанции (энергии, массы, электричества) J_i обусловлен действием всех термодинамических сил X_k , обусловленных градиентом упомянутых субстанций. При малом отклонении от равновесия обобщенные потоки (тепловой поток, диффузионный поток, скорость реакции и т.п.), которые входят в диссипативную функцию, представляется в виде линейных соотношений между потоками J_i и движущими силами X_k .

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \cdot \vec{X}_k \quad (i = 1, 2, 3 \dots n), \quad (3.23)$$

где L_{ik} – обобщенные коэффициенты переноса.

Основная формула термодинамики необратимых процессов:

$$T \frac{d\tilde{S}}{dt} = \sum_i \bar{J}_i \bar{X}_i, \quad (3.24)$$

где S - энтропия рассматриваемой системы.

Для нахождения силы X_i можно воспользоваться уравнением Гиббса:

$$Td\tilde{s} = du + Cdv - \sum_{k=1}^n \mu_k d\mu_k. \quad (3.25)$$

Если диффундирует один компонент, то

$$\begin{aligned} j_T &= -L_{TT} \frac{1}{T} \text{grad } T - L_{Tm} \text{grad } \mu_m \Big|_{T = \text{const}} \\ j_m &= -L_{mT} \frac{1}{T} \text{grad } T - L_{mm} \text{grad } \mu_m \Big|_{T = \text{const}} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Чтобы получить дифференциальные уравнения тепло- и массопереноса, следует применить к этим обобщенным уравнениям закон сохранения вещества и энергии.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D\nabla^2 C + D \frac{k_T}{T} \nabla^2 T + \frac{1}{\rho} J_1 \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= a\nabla^2 T + D \frac{Q}{C_p} \nabla^2 C + \frac{h_1 - h_2}{C_p \rho} J_1 \end{aligned} \right\}, \quad (3.27)$$

где C – концентрация диффундирующего газа, ρ – плотность смеси, a – коэффициент температуропроводности, D – коэффициент диффузии, C_p – теплоемкость, J_1 – плотность мощности источников диффундирующего вещества, T – температура, Q – удельная теплота изотермического переноса, k_T – коэффициент термодиффузии. Величина $(h_1 - h_2)$ дает количество тепла, выделяющегося при химическом превращении, - источник мощностью J_1 .

Движущей силой молекулярного переноса вещества в изотермических условиях является градиент химического потенциала μ_i , т.е.

$$J_i = L_{ij} \text{grad} \mu_i \quad (3.28)$$

Тогда

$$\vec{J}_i = \left[L_{ij} RT \frac{1}{a_i} \right] \text{grad} a_i \quad (3.29)$$

Откуда вводится понятие коэффициента диффузии:

$$D_i = -L_{ii} RT \frac{1}{a_i}. \quad (3.30)$$

С учетом градиента химического потенциала, первый закон Фика выглядит следующим образом:

$$j = -D \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right), \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned}
& \text{где } \mu_i = kT \ln a_i + \text{const}, \\
& \partial \mu_i = kT \partial \ln a_i, \\
& j = -D \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right); \text{ причем } \frac{\partial \ln a}{\partial \ln C} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C},
\end{aligned} \tag{3.32}$$

где γ – коэффициент активности $\gamma = a/C$;
 a – термодинамическая активность.

3.5. Статистические методы обработки результатов моделирования

В процессе компьютерного моделирования сложной неравновесной химической системы накапливается значительный, и даже избыточный, объем информации о параметрах состояния элементов исследуемого процесса. Особую актуальность эта проблема приобретает в случае наличия псевдо хаотических процессов и большого числа контролируемых параметров. Соответственно, организация хранения и обработки данных должна проходить на протяжении всего этапа вычислительного эксперимента в виде постепенного формирования значений величин в процессе изменения состояний системы без запоминания параметров всех промежуточных стадий.

Присутствие случайных величин в модели процесса агрегативного роста тонких пленок халькогенидов металлов методом гидрохимического осаждения требует расчета средних значений, дисперсии и корреляционных моментов для искомым характеристик.

В общем случае, наименее затратный с точки зрения быстродействия и использования ресурсов вычислительной системы способ оценки искомой вероятности заключается в подсчете количества наступлений события (n). Количество итераций (m) завершенных к моменту завершения работы моделирующего пакета известно, таким образом, оценка вероятности требуемой случайной величины представляет собой отношение n/m , и представляет собой состоятельную, несмещенную и эффективную величину.

Оценка влияния случайных процессов заложенных в модель агрегативного роста на результаты вычислительного эксперимента проводится аналогичным образом. Область возможных значений результирующих контролируемых параметров разбивается на n интервалов с последующим расчетом количества попаданий (m) в каждый из них, набор отношений m соответствующего интервала к количеству значений параметра N позволяет построить распределение вероятности.

Среднее значение случайной величины определяется отношением суммы возможных значений $y_k, k = \overline{1, N}$, которые она принимает при различных реализациях:

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y_k \quad (3.33)$$

Формула оценки дисперсии случайной величины h выглядит следующим образом:

$$S_{\delta}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (y_k - \bar{y})^2 \quad (3.34)$$

Однако, вычисление дисперсии таким путем не рационально, из-за изменения \bar{y} в процессе накопления значений, что требует запоминания всех N значений y_k , оптимальный способ с хранением только y_k и y_k^2 будет выглядеть иначе:

$$D[\eta] = \sigma_{\eta}^2 = \frac{1}{N-1} \left[\sum_{k=1}^N y_k^2 - \frac{1}{N} (\sum_{k=1}^N y_k)^2 \right] \quad (3.35)$$

Оценка наличия взаимосвязи двух псевдо случайных величин x и h с возможными значениями x_k и y_k осуществляется по результату расчета корреляционного момента:

$$k_{\xi\eta} = \frac{1}{N} [\sum_{k=1}^N (x_k - \bar{x})(y_k - \bar{y})] \quad (3.36)$$

Или:

$$k_{\xi\eta} = \frac{1}{N-1} \left[\sum_{k=1}^N x_k y_k - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k \sum_{k=1}^N y_k \right] \quad (3.37)$$

Последнее выражение вычисляется при запоминании в процессе моделирования небольшого числа значений.

Необходимость поиска взаимосвязей между протекающими при гидрохимическом синтезе процессами требует расчета корреляционных функций в определенном интервале времени. Для нахождения оценок этих величин интервал разбивают на отрезки с постоянным шагом Dt и накапливают значения $y_k(t)$ для фиксированных моментов времени $t = t_m = mDt$.

В этом случае математическое ожидание и корреляционная функция имеют следующий вид:

$$\bar{y}(t_m) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y_k(t_m) \quad (3.38)$$

$$\tilde{B}(u, z) = \frac{1}{N-1} [\sum_{k=1}^1 [y_k(u) - \bar{y}(u)][y_k(z) - \bar{y}(z)]] \quad (3.39)$$

где $u, z = \{t_m\}$.

3.6. Методика и реализация вычислительного эксперимента

Результатом квантово-химических расчетов устойчивости решеток пересыщенных соединений является вероятностная интерпретация возможности их существования в течение длительного времени в виде «оценка пересыщения – вероятность стабильного существования». Расчеты были проведены на вычислительном кластере университета Вены совместно с разработчиками пакета прикладных программ VASP.

На основании этих данных, а также рассмотренных принципов массопереноса и агрегирования, в среде C++ была разработана моделирующая программа.

Входными данными служат перечень и концентрации исходных реагентов, описание состояния среды реактора, размер и ориентация подложки.

Все реагенты, находящиеся в объеме реакционной смеси разбиваются на активные ионы перед началом процессов массопереноса и слипания. В дальнейшем, массив частиц образующий агрегат формируют набор

соединений и общую структуру, согласно своей активности. Автор считает данный подход допустимым, т.к. до настоящего времени нет единого мнения о протекании той или иной химической реакции, в части количества промежуточных этапов формирования конечного продукта реакции.

Итогом проведения вычислительного эксперимента является описание состояния объема реактора вблизи подложки, а именно состав и структура агрегатов, сформировавших пленку или набор микрокристаллов в виде трехмерного массива описания фазового состава объема реактора.

На момент оформления диссертационной работы завершается оформление заявки на патентование алгоритма и функций разработанного программного обеспечения.

Глава 4. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ PbMeS (Me – Cd, Cu(II), Ag) ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Тонкие пленки твердых растворов с полупроводниковыми свойствами на основе сульфида свинца синтезируются и широко применяются уже на протяжении нескольких десятилетий, но в виду отсутствия полноценной теоретической базы, комплексно описывающей протекание данного процесса, большая часть из них осаждается эмпирическим путем. Прямым следствием подобных теоретических пробелов является невозможность проведения целенаправленного гидрохимического синтеза для получения пленок требуемого состава, что в свою очередь, не дает исчерпывающим образом использовать все потенциальные возможности этих материалов.

Мягкохимический механизм протекания процесса синтеза пленок халькогенидов металлов из водных сред позволяет получать метастабильные пересыщенные соединения сложного состава. Это многократно экспериментально подтверждено значительным превышением вхождения замещающего компонента в твердый раствор по сравнению со значением из высокотемпературной фазовой диаграммы соответствующего материала. Так, например, для пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ (фазовая диаграмма приведена на рисунке 4.1) при синтезе в условиях «низких» температур (300-400°K) содержание CdS в узлах кристаллической решетки не должно превышать 10^{-3} мол.%, хотя на практике легко получаются соединения с вхождением замещающего компонента до 15-16 мол.% [93]. При работе в системах PbS – Ag_2S и PbS – CuS ситуация аналогичная – значения вхождения замещающего компонента разительно отличаются от данных из соответствующих фазовых диаграмм.

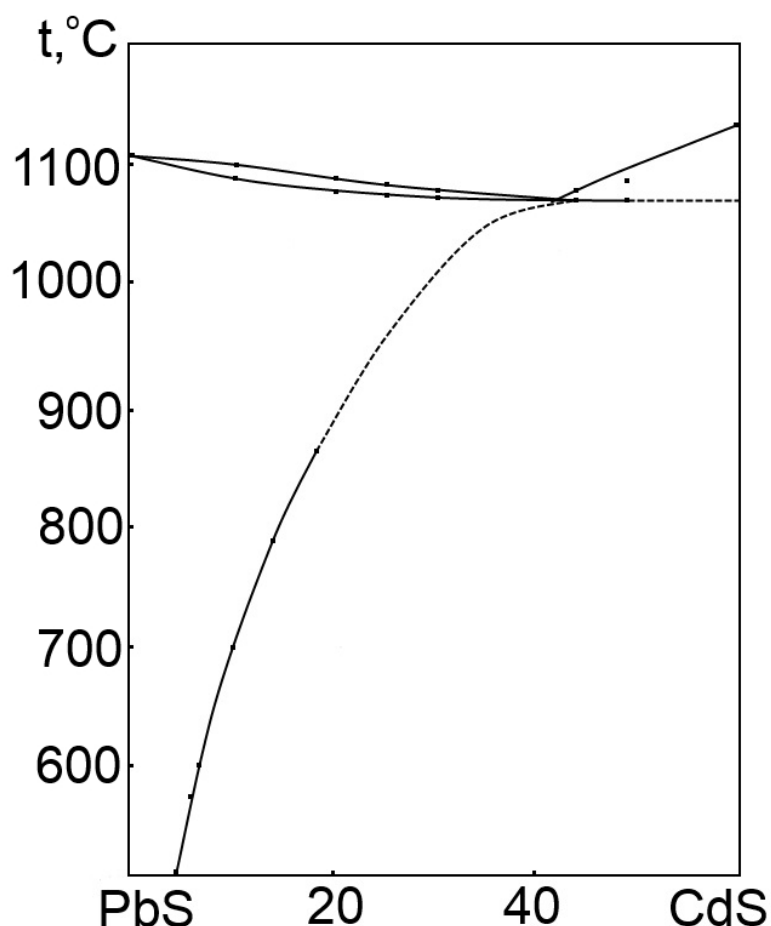


Рисунок 4.1 – Высокотемпературная фазовая диаграмма для системы PbS – CdS

Достижимость получения пересыщенных твердых растворов, используя методы «мягкой химии» в широком диапазоне составов показана Вестом и Весниным. Несмотря на термодинамическую неустойчивость данных метастабильных фаз, кинетические затруднения их дальнейшей реорганизации, позволяют неопределенно долгое время сохранять свою структуру и свойства.

Выбор начальных условий для синтезирования пленок с требуемым составом до сих пор проводился эмпирическим путем, либо при помощи расчетов по формально-кинетическим уравнениям, учитывающим только скорости образования индивидуальных сульфидов. Однако, применимость данного подхода сильно ограничена.

4.1. Твердый раствор $Cd_xPb_{1-x}S$

Среди всех синтезируемых пленок твердых растворов замещения сульфидов металлов особое место занимают материалы, получаемые при работе в системе $PbS - CdS$. Они широко востребованы в качестве фоточувствительных элементов для видимой и инфракрасной областей спектра. В частности, они используются в датчиках температурного контроля технологических процессов, спектрофотометрии, приборах экологического мониторинга. Вторая перспективная область применения данного материала – создание на его основе преобразователей солнечного излучения.

Свинец и кадмий не обладают благоприятными возможностями изоморфной смесимости. Различия в ионных радиусах составляет около 24% [94]. Индивидуальные сульфиды этих элементов кристаллизуются в структурах различного типа: CdS формирует кубическую решетку сфалерита $B3$ (пространственная группа $F\bar{4}3m$) (рисунок 4.2) [95], его высокотемпературная модификация – вюрцит $B4$ (пространственная группа $P6_3mc$); PbS имеет кубическую решетку типа $NaCl$ $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) (рисунок 4.3). Однако, особенности метода гидрохимического синтеза, позволяют получить устойчивые пленки пересыщенных твердых растворов замещения метастабильной природы.

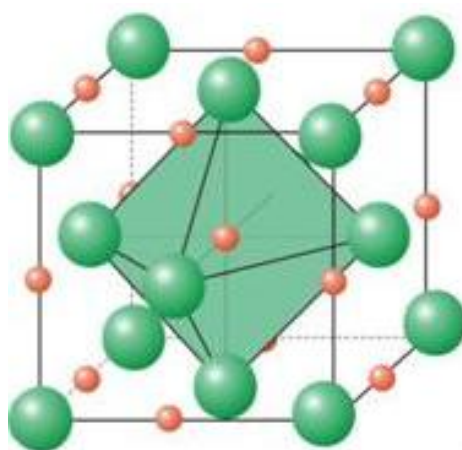


Рисунок 4.2. – Кристаллическая решетка PbS

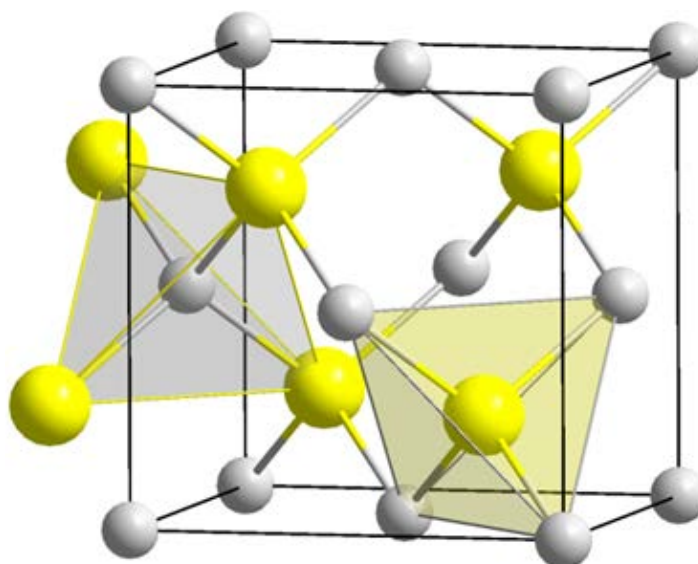


Рисунок 4.3 – Кристаллическая решетка CdS

4.1.1. Выбор концентрационных диапазонов исходных реагентов

Исходя из цели настоящей работы, необходимо определить концентрационный диапазон исходных реагентов, в котором будет производиться варьирование конечных концентраций каждого из них. Возможность получения твердых растворов при гидрхимическом синтезе определяется условиями совместного осаждения образующих его фаз индивидуальных сульфидов.

Для системы PbS – CdS неоднократно были проведены обширные исследования по нахождению областей совместного образования индивидуальных сульфидов металлов, а также различных примесных фаз, включая гидроксиды и цианамиды. Точность проведенных расчетов выполнена с определенной степенью приближения, т.к. справочные данные по константам нестойкости и произведениям растворимости приведены не для всех температур протекания процессов. Однако, в работе [19] показана корректность подобных приближений при условии последующего учета предварительных экспериментальных исследований.

Опираясь на эти данные для проведения имитационного моделирования процесса образования и роста твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$,

был выбран максимально широкий диапазон реактивов, моль/л: $[C_6H_7O_8] = 0.3$, $[NH_4OH] = 4.5$, $[CSN_2H_4] = 0.6$, $[Pb(CH_3COO)_2] = 0.01 - 0.10$, $[CdCl_2] = 0.01 - 0.15$. $T = 353^\circ K$, $t = 60$ мин.

Дискретность изменения величин – 1%, соответственно, общее число проведенных вычислительных экспериментов для покрытия всей выбранной зоны составляет 10000. На основании статистических данных из предварительных запусков моделирующего пакета примерное общее время расчета составит 830 часов.

4.1.2. Результаты моделирования формирования пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ различного состава

Результатом каждого вычислительного эксперимента является пространственное поатомарное описание состояние всего объема реактора. При помощи внутренних расчетных средств моделирующей программы проведено количественное исследование вхождения замещающего компонента в структуру сульфида свинца. Графическая интерпретация результатов моделирования состава твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ приведена на рисунке 4.4 в координатах: показатель концентрации ионов свинца $p[Pb^{2+}]$ и кадмия $p[Cd^{2+}]$ – содержание CdS в твердом растворе (мол.%).

Геометрия расчетной поверхности имеет сложный характер с наличием основного и локальных экстремумов, что является следствием конкурирующих реакций ионов свинца и кадмия с сульфидной серой при образовании сульфидов металлов и, вероятно, особенностью гидрохимического синтеза. Максимальное расчетное содержание CdS в твердом растворе при температуре $353^\circ K$ составило 22.4 мол.%, что почти на четыре порядка превышает его растворимость в сульфиде свинца при равновесных условиях согласно диаграмме состояния системы PbS – CdS. Абсолютный максимум достигается при $[PbAc_2] = 0.021$ моль/л; $[CdCl_2] = 0.042$ моль/л.

Таким образом, расчет показывает образование сильно пересыщенных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, состав которых не вписывается в рамки существующих теорий изоморфного замещения.

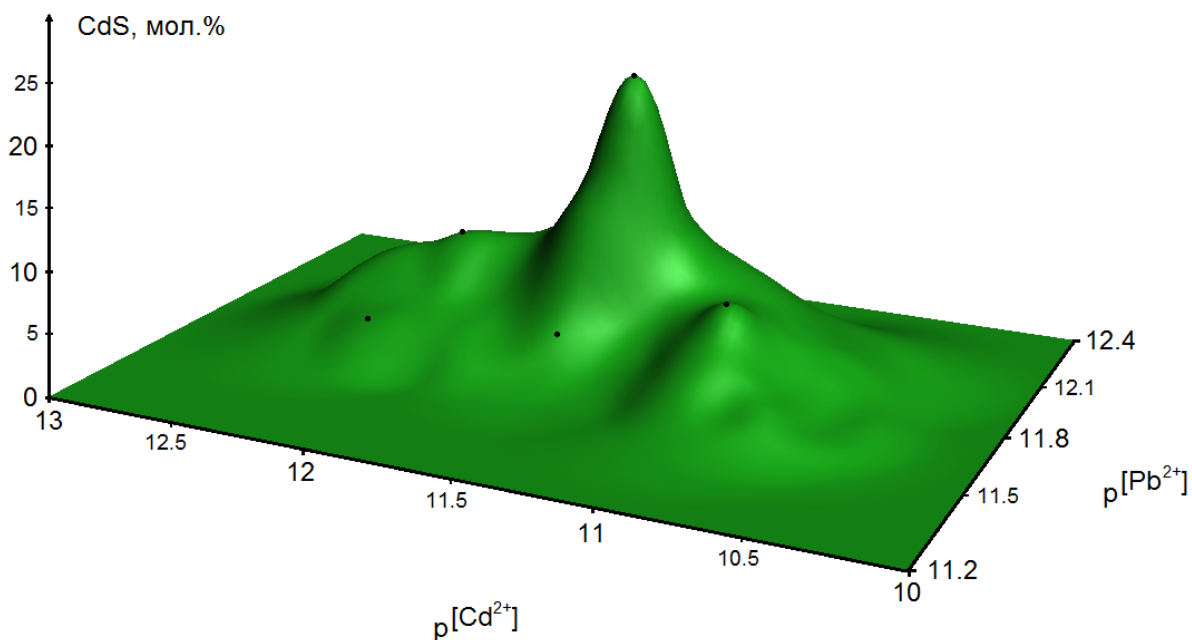


Рисунок 4.4 – Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования состава твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ при гидрохимическом осаждении из реакционной смеси $Pb(CH_3COO)_2 - CdCl_2 - Na_3C_6H_7O_8 - NH_4OH - CSN_2H_4$.

Существование локальных максимумов содержания CdS в твердом растворе (рисунок 4.5) позволяет сделать предположение о наличии элементов самоорганизации в системе.

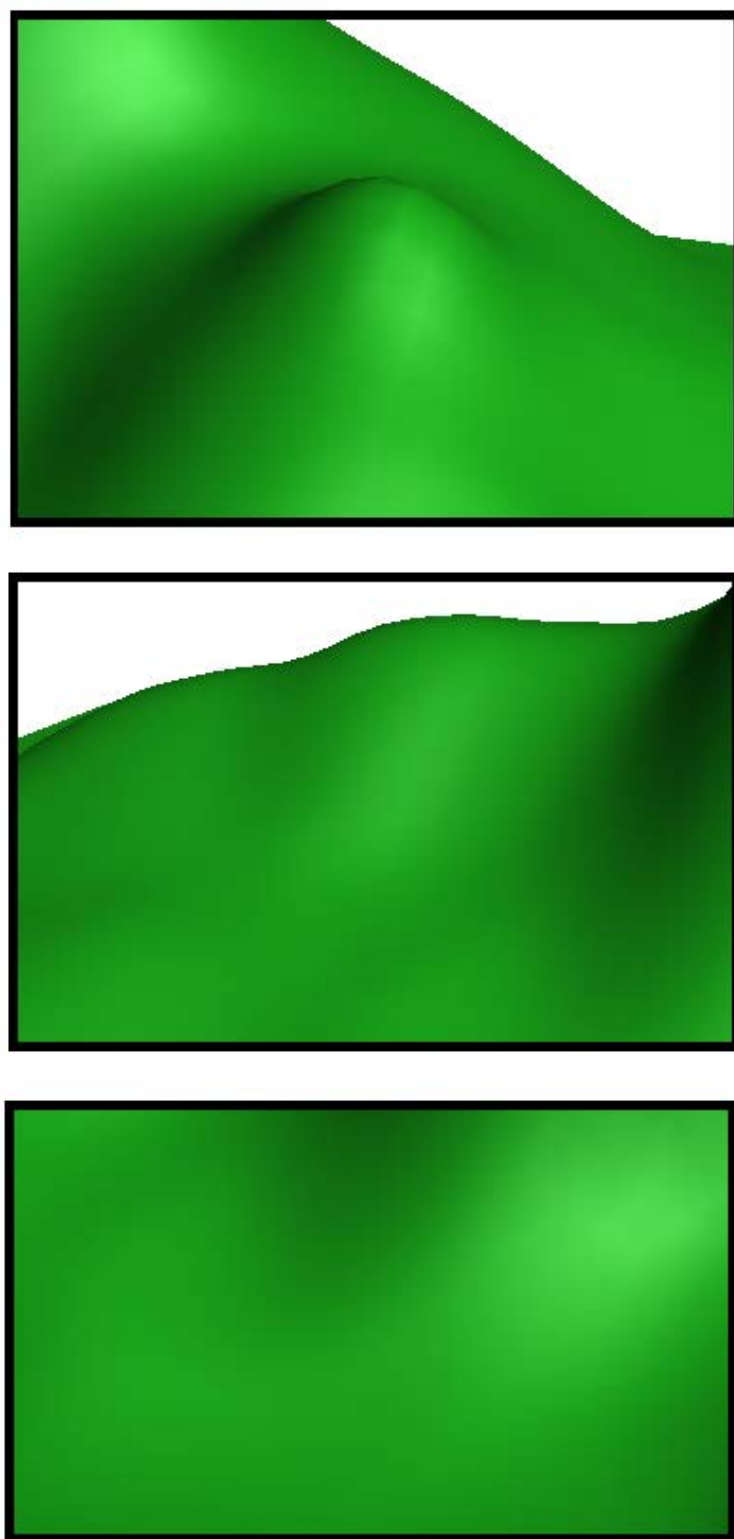


Рисунок 4.5. – Фрагменты зон локальных максимумов графической интерпретации результатов компьютерного моделирования для системы сульфид свинца – сульфид кадмия

4.1.3. Экспериментальная проверка результатов моделирования

Адекватность результатов компьютерного моделирования нуждается в проверке при помощи проведения серии контрольных экспериментов по осаждению при температуре 353°K пленок на основе сульфидов свинца и кадмия. Набор реакционных смесей для проведения контрольного синтеза был выбран исходя из необходимости проверить данные, как в зонах локальных максимумов, так и в областях не экстремального характера. Были выбраны следующие концентрации солей исходных реагентов: $[\text{PbAc}_2, \text{CdCl}_2] = \{0.04, 0.01; 0.04, 0.05; 0.04, 0.08; 0.04, 0.12; 0.03, 0.02; 0.03, 0.03; 0.03, 0.04; 0.03, 0.065; 0.02, 0.01; 0.02, 0.03; 0.02, 0.035; 0.02, 0.042; 0.01, 0.022\}$.

На рисунке 4.6 представлены рентгенограммы слоев, полученных совместным осаждением PbS и CdS при различном соотношении концентраций солей исходных реагентов – обнаружена только кубическая фаза со структурой $B1$, рефлексы которой сдвинуты в область дальних углов. Это можно однозначно интерпретировать как факт образования твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.

Микрофотографии полученных образцов наглядно демонстрируют изменение морфологии пленок при увеличении вхождения кадмия в кристаллическую структуру сульфида свинца и представлены на рисунке 4.7. Увеличение вхождения замещающего компонента ведет в постепенной деформации кристаллической решетки исходного материала, а при достижении определенного напряжения дальнейшее замещение становится невозможным.

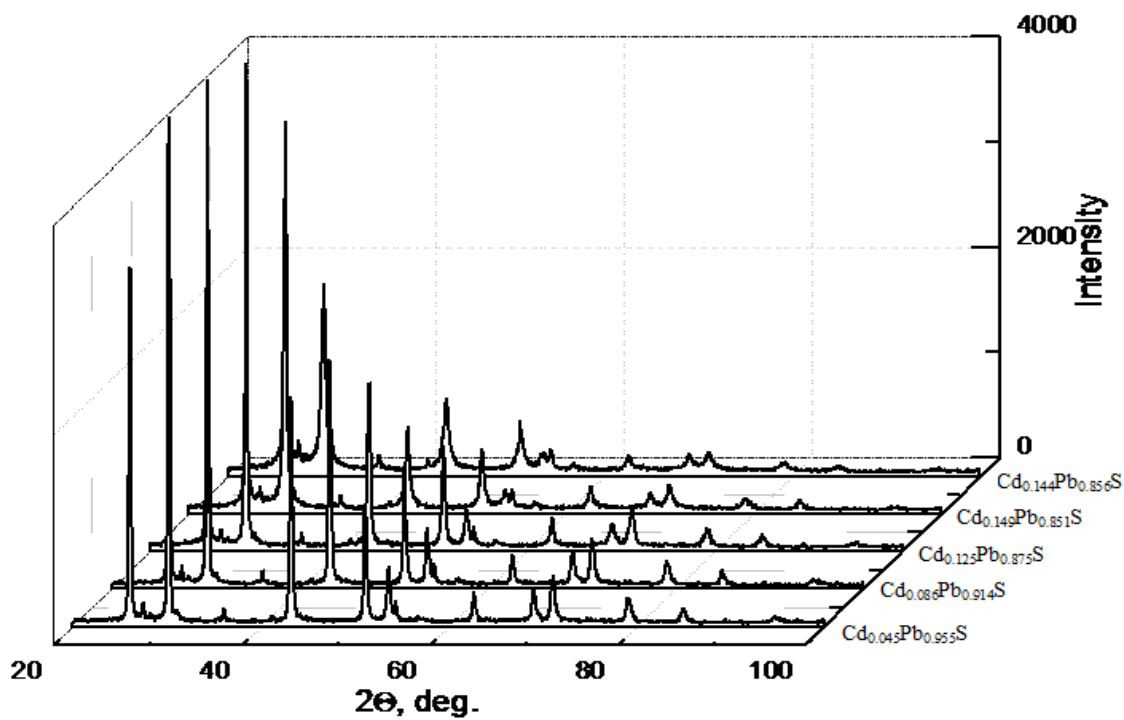


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных при совместном химическом осаждении сульфидов свинца кадмия при 353 К из реакционной смеси, содержащей моль/л: 0.01 $CdCl_2$ и 0.04 $Pb(CH_3COO)_2$ (2); 0.05 $CdCl_2$ и 0.04 $Pb(CH_3COO)_2$ (3); 0.03 $CdCl_2$ и 0.03 $Pb(CH_3COO)_2$ (4); 0.035 $CdCl_2$ и 0.02 $Pb(CH_3COO)_2$ (5)

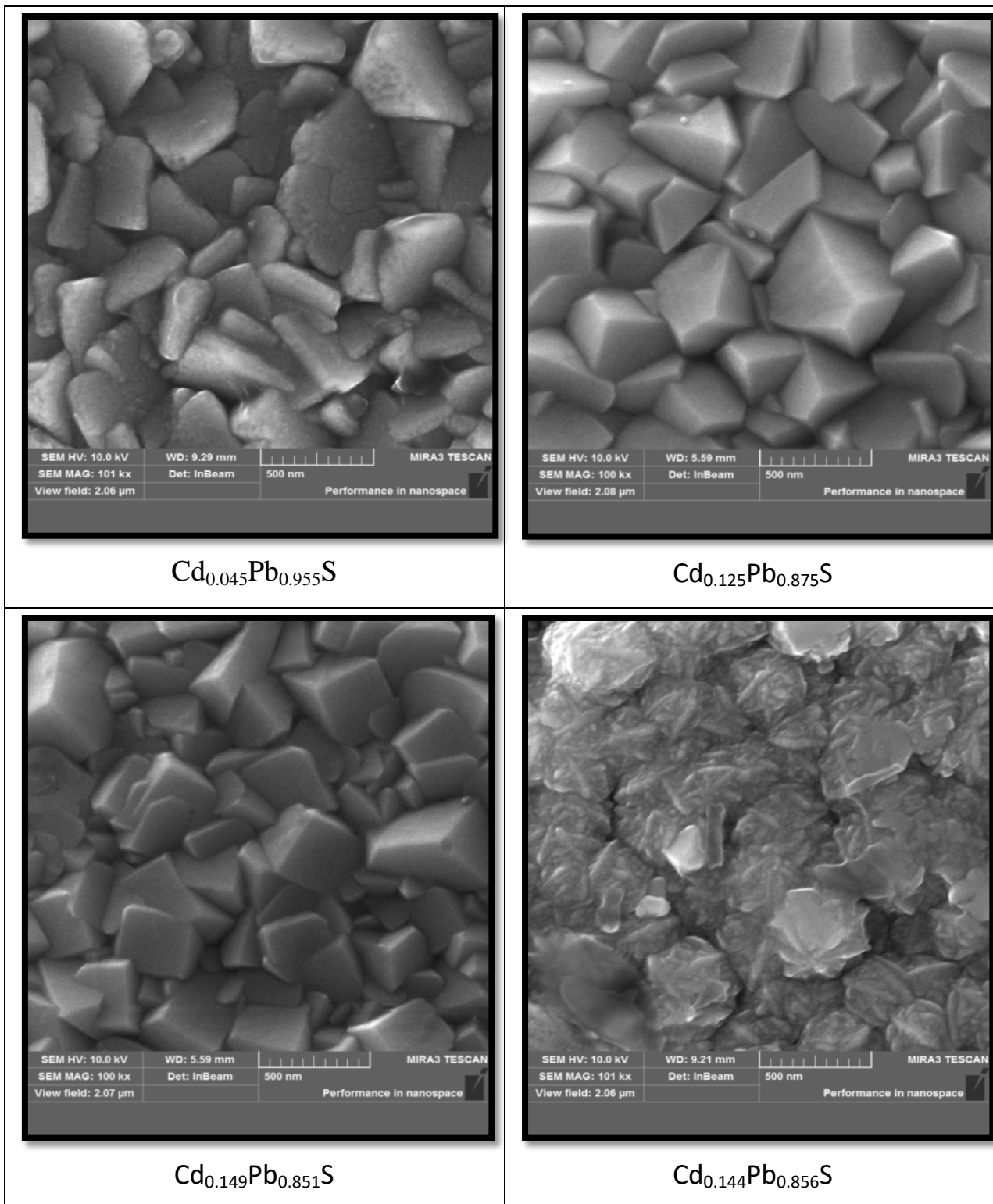


Рисунок 4.7 – Микрофотографии контрольных образцов пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных для проверки адекватности расчетных данных

В таблице 4.1 приведены результаты рентгеновского анализа полученных при контрольном гидрокимическом синтезе пленок, а также их сопоставление с расчетными значениями данных составов.

Таблица 4.1 – Содержание CdS в твердых растворах $Cd_xPb_{1-x}S$, образовавшихся при совместном химическом осаждении сульфидов свинца и кадмия, по данным рентгеновского анализа пленок (эксперимент) и компьютерного моделирования (расчет)

Содержание солей свинца и кадмия в реакционной смеси, моль/л [PbAc ₂]; [CdCl ₂]	Содержание CdS 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
0.03; 0.04	10.6	11.2	5.7
0.03; 0.065	7.2	7.8	8.4
0.02; 0.01	5.4	5.1	5.6
0.02; 0.03	13.6	14.4	5.9
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

Из сравнительных результатов моделирования и натурального эксперимента установлено, что усредненное расхождение составляет всего 6.8%. Подобный порядок этой величины свидетельствует о корректности

применения модели агрегативного роста к описанию процесса гидрохимического синтеза в системе PbS – CdS.

Наибольшее расхождение отмечено в областях локальных максимумов вхождения замещающего компонента – это объясняется наличием конкурирующих реакций, прецизионный обсчет которых невозможен при наличии заложенных в моделирующий пакет упрощений и допущений, необходимых для проведения вычислительного эксперимента в приемлемое время.

4.1.4. Общая статистическая оценка результатов компьютерного моделирования в системе сульфид свинца – сульфид кадмия

В процессе разработки имитационной модели формирования и агрегативного роста пленок халькогенидов металлов и твердых растворов на их основе, в нее был заложен ряд принципов, действие которых определяется случайными величинами и псевдо хаотическими процессами. В том числе броуновское движение, разделение всего объема реакционной смеси на микрообъемы, направления массопереноса и т.д.

При одних и тех же начальных условиях был многократно проведен вычислительный эксперимент. Начальные условия выбиралась таким образом, чтобы концентрация замещающего компонента в синтезируемой пленке была на 30% ниже абсолютного рассчитанного максимума. Воспроизводимость результатов рассчитана при помощи выборочного стандартного отклонения по формуле 4.1.

$$s = \left[\sum_i \frac{(X_i - \bar{X})^2}{(n-1)n} \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

Данные статистической оценки результатов приведены в таблице 4.3. Распределение относительного стандартного отклонения для результатов моделирования твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ приведено на рисунке 4.8 – 4.20.

Таблица 4.3 – Статистическая оценка влияния случайных процессов на результаты вычислительного эксперимента

Система	Количество экспериментов	Выборочное стандартное отклонение (мол.%)	Относительное стандартное отклонение (%)
PbS – CdS	836	0.171	0.85

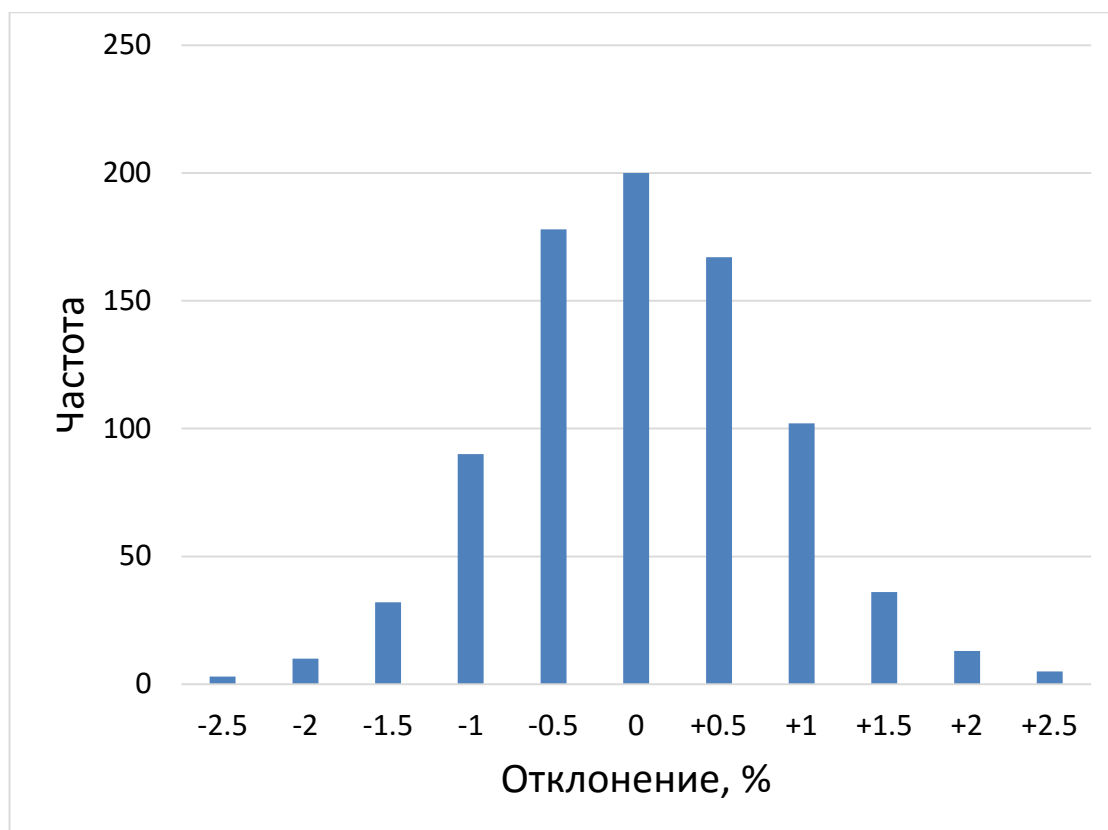


Рисунок 4.8 – Распределение относительного стандартного отклонения результатов повторного моделирования процесса гидрохимического синтеза в системе PbS – CdS на основе предложенной модели агрегативного роста

4.2. Твердый раствор $Ag_xPb_{1-x}S$

В последние годы явно отмечена перспективность использования материалов на основе халькогенидов металлов в качестве чувствительных элементов, при создании химических сенсоров [96, 97]. В частности, особый интерес представляют пленки твердых растворов замещения $Ag_xPb_{1-x}S$, что

неслучайно благодаря хорошо зарекомендовавшим себя пленкам индивидуальных сульфидов серебра и свинца. Пленки Ag_2S – универсальный функциональный материал, отличающийся высокой чувствительностью и избирательностью для ион-селективных электродов по определению ионов Ag^+ , CN^- , Cl^- , Br^- , I^- . Электрод на основе Ag_2S близок к идеальному специфическому ион-селективному электроду благодаря высокой электропроводности.

Основными достоинствами пленок $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ являются: селективность, малое время отклика, термическая и механическая прочность. Формирование твердых растворов замещения в системе сульфид свинца – сульфид серебра широкого диапазона составов позволяет значительно расширить диапазон электрофизических и сенсорных характеристик, а, соответственно, и сферу применения [98-101].

4.2.1. Начальные условия синтеза твердых растворов в системе $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$

Согласно высокотемпературной фазовой диаграмме (рисунок 4.9) предельная растворимость Ag_2S в PbS не превышает 0.4 мол. % и достигается при температуре 970°K [93], что соответствует твердому раствору $\text{Ag}_{0.008}\text{Pb}_{0.992}\text{S}$.

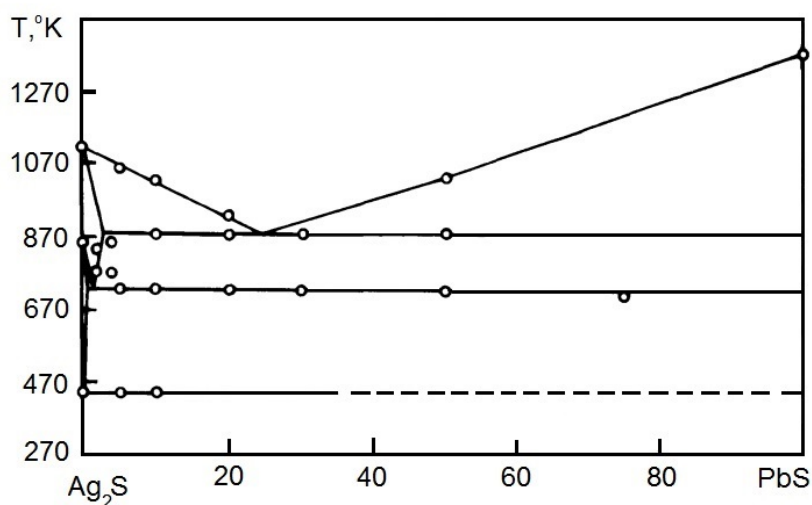


Рисунок 4.9 – Диаграмма состояния системы $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$

Настолько низкий показатель взаимной растворимости объясняется тем, что индивидуальные сульфиды свинца и серебра имеют различные типы кристаллических решеток и пространственных групп, а, кроме того, отличаются валентным состоянием в соединениях.

Сульфид свинца образуют простую кубическую (структура $B1$) (рисунок 4.10), а Ag_2S моноклинную или объемно-центрированную кристаллические решетки (рисунок 4.11).

Разность величин электронных плоскостей рассматриваемых сульфидов составляет 3.0%. В обобщенном виде она одновременно учитывает и электронную структуру соединений, и размеры элементарной ячейки. В дополнение к этому, она косвенно показывает уровень дефектности кристаллических решеток компонентов, влияющий на их взаимную растворимость.

Однако, благодаря коллоидно-химической стадии, лежащей в основе процесса соосаждения из водных сред, возможно получение метастабильных пересыщенных твердых растворов замещения $Ag_xPb_{1-x}S$ со стороны сульфида свинца в широком диапазоне составов, которые не ограничиваются рамками высокотемпературной равновесной диаграммы.

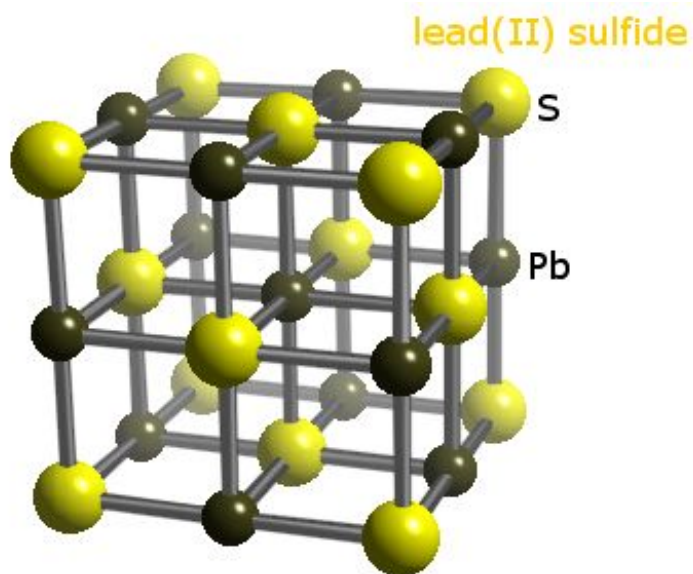


Рисунок 4.10 – Кристаллическая решетка сульфида свинца (II)



Рисунок 4.11 – Кристаллическая решетка Ag_2S

Границы концентрационных диапазонов каждого из реагентов, участвующих в процессе синтеза, заданы исходя из расчета концентрационных областей совместного образования индивидуальных сульфидов металлов. Для выявления совместной области образования сульфидов PbS и Ag_2S при температуре 303°K был проведен анализ ионных равновесий в многокомпонентной системе, содержащей уксуснокислый свинец $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, азотнокислое серебро AgNO_3 , трехзамещенный лимоннокислый натрий $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, гидроксид аммония NH_4OH и тиокарбамид $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$. Присутствие в реакционной смеси цитрат-ионов и тиокарбамида, связывающих в прочные комплексы соответственно свинец и серебро, препятствует быстрому выделению сульфидов металлов в осадок.

В моделирующий пакет был задан следующий концентрационный диапазон и условия протекания синтеза, моль/л:

$[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.001-0.018$, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.3$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$,
 $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.4$, $[\text{AgNO}_3] = 0.001-0.02$, $T = 303^\circ\text{K}$, $t = 90$ мин.

4.2.2. Кинетические закономерности гидрохимического синтеза сульфида свинца, сульфида серебра, а также твердого раствора на их основе

В работе [102] проведено исследование кинетики химического осаждения Ag_2S и PbS в аналогичном концентрационном диапазоне исходных реагентов, при помощи анализа остаточной концентрации металла в растворе в течение 90-120 минут.

Скорости осаждения индивидуальных сульфидов серебра и свинца при выбранных условиях проведения эксперимента (рисунок 4.12) подтверждают правильность выбора концентрационных диапазонов.

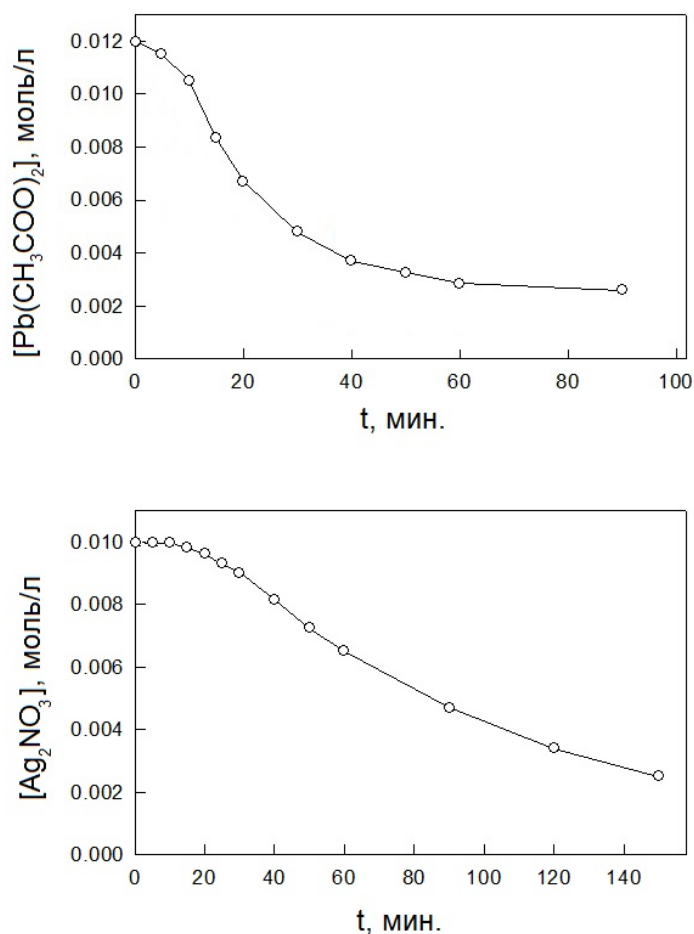


Рисунок 4.12 – Кинетические кривые образования сульфидов свинца и серебра при температуре 303К. Состав реакционной смеси (моль/л):

$$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.3, [\text{NH}_4\text{OH}] = 1.0, [\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.4$$

Применив алгоритм обработки кинетических кривых получены формально-кинетические уравнения скорости образования сульфида серебра (4.2) и сульфида свинца (4.3) имеют следующий вид:

$$W_{Ag_2S} = 1.15 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{37000}{8.31T}\right) C_{(NH_2)_2CS}^{-2.0} C_{Na_3C_6H_5O_7}^{0.3} C_{NH_4OH}^{-0.2} \cdot (C_{\tau}^{Ag^+} - C_p^{Ag^+}) \quad (4.2)$$

$$W_{PbS} = 1.23 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{68900}{8.31T}\right) C_{(NH_2)_2CS}^{1.5} C_{Na_3C_6H_5O_7}^{-0.3} C_{NH_4OH}^{0.4} \cdot (C_{\tau}^{Pb^{2+}} - C_p^{Pb^{2+}}) \quad (4.3)$$

Традиционный подход к прогнозированию состава твердых растворов, детерминирующий определяющее влияние соотношений скоростей образования индивидуальных сульфидов на состав, дает следующее уравнение:

$$\frac{1-x}{x} = 1.07 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{31900}{8.31T}\right) C_{(NH_2)_2CS}^{3.5} C_{Na_3C_6H_5O_7}^{-0.6} C_{NH_4OH}^{0.6} \cdot \frac{(C_{\tau}^{Pb^{2+}} - C_p^{Pb^{2+}})}{(C_{\tau}^{Ag^+} - C_p^{Ag^+})} \quad (4.4)$$

4.2.3. Анализ результатов вычислительного эксперимента по формированию твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$

Массив данных, описывающий состояние всего объема реактора, а, в частности, и осажденного на подложку материала, был разбит на условные «кластеры». Состав получаемых твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ был определен внутренними средствами разработанной программы при помощи усредненной величины последовательного атомарного пересчета вероятностной выборочной совокупности «кластеров».

Первичная графическая интерпретация результатов расчета, отражающая состав получаемых твердых растворов замещения в координатах «Содержание Ag_2S в твердом растворе – функция исходных концентраций солей металлов в реакционной смеси» приведена на рисунке 4.13.

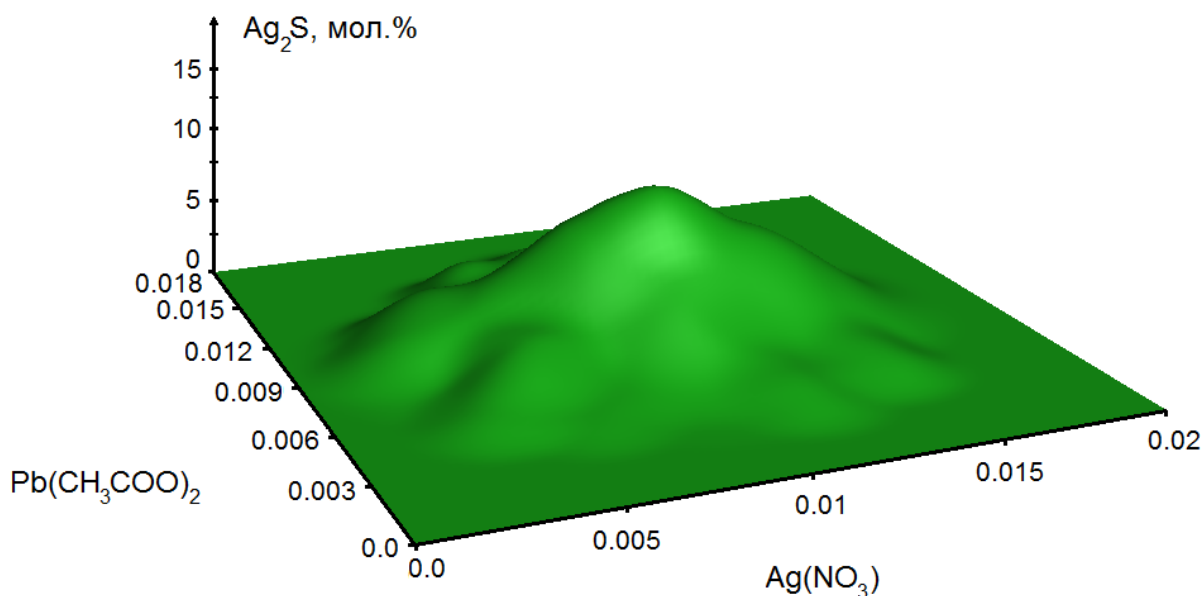


Рисунок 4.13 – Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования: зависимость содержания сульфида серебра в твердом растворе $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ от исходной концентрации солей металлов в реакционной смеси (моль/л)

Как и в случае компьютерного моделирования состава твердых растворов в системе $\text{PbS}-\text{CdS}$, поверхность имеет ярко выраженный локальный максимум, наблюдаемый при составе реакционной смеси (моль/л): $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.0112$, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.3$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$, $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.4$, $[\text{AgNO}_3] = 0.0119$. Его значение составляет 12.8 мол.%, что в сравнении с высокотемпературной фазовой диаграммой состояния системы значительно превосходит предельную растворимость Ag_2S в структуре PbS .

Выявлено, что образование широкого диапазона метастабильных пересыщенных твердых растворов замещения при использовании низкотемпературного «мягкохимического» метода возможно в большой области варьирования концентраций реагентов.

На рисунке 4.14 представлена область абсолютного максимума по содержанию замещающего компонента в твердом растворе в исследованном концентрационном диапазоне. Очевидно, что расчетным путем удалось определить границы содержания исходных реагентов, в которых образование

твердого раствора возможно во всем диапазоне составов. На ней четко прослеживается «плато» с благоприятными условиями образования ТРЗ практически идентичного состава (4.5-6 мол.%), с наличием периодики, аналогичной той, что была описана для системы PbS – CdS в разделе 4.1.2.

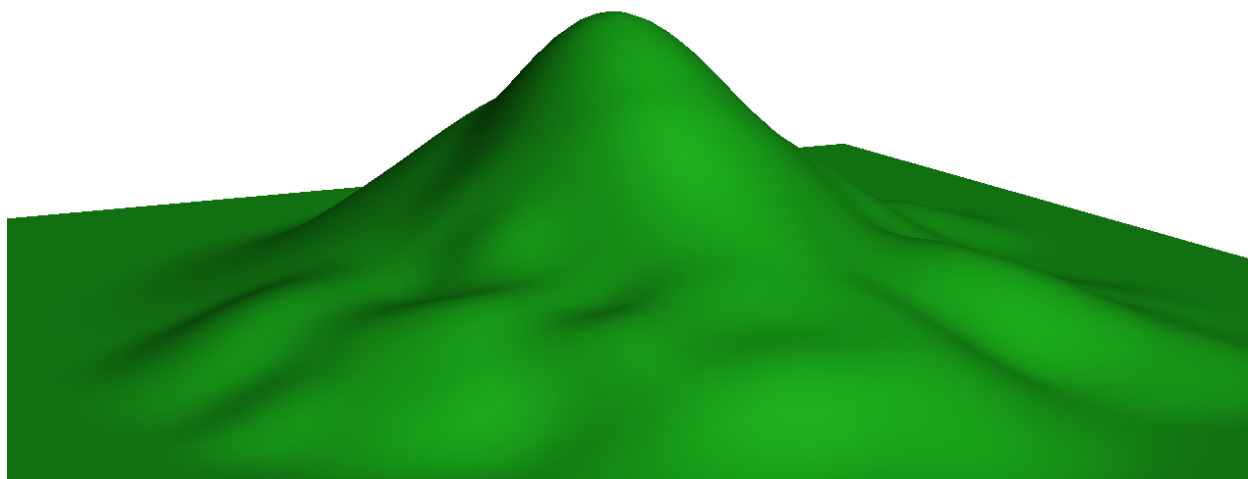


Рисунок 4.14 – Область абсолютного максимума графической интерпретации содержания сульфида серебра в твердом растворе $Ag_xPb_{1-x}S$ от исходной концентрации солей металлов в реакционной смеси. Зона периодики

Рассмотрим изменение состава твердого раствора при фиксированной концентрации соли свинца ($[Pb(CH_3COO)_2] = 0.01$ моль/л) в реакционной смеси (рисунок 4.15) и варьировании нитрата серебра. Она имеет экстремальный характер после достижения предельной величины вхождения Ag_2S в твердый раствор замещения. Твердый раствор начинает формироваться со значения 0.001 моль/л и до 0.013 моль/л идет плавное увеличение замещения до локального максимума данного среза, после начинается резкое падение вплоть до невозможности его образования. Стоит отметить, что угол наклона касательной к нисходящей ветви значительно превышает угол наклона к восходящей, что говорит о сильном влиянии нехватки комплексообразующих агентов.

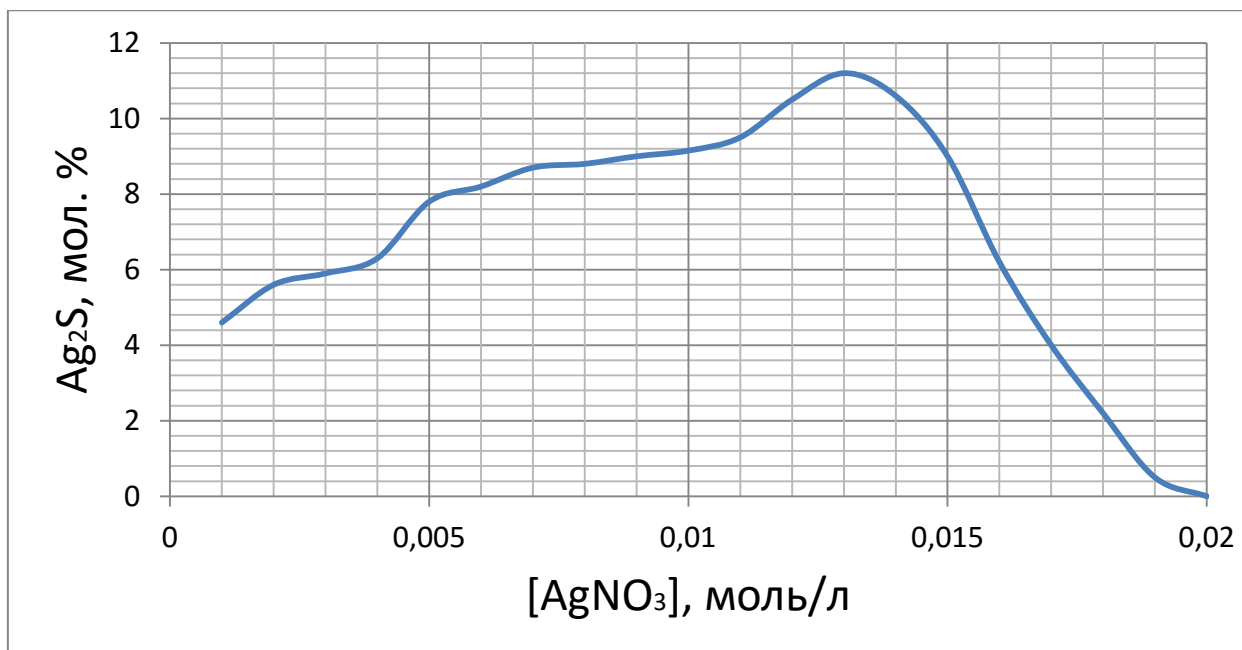


Рисунок 4.15 – Расчетная зависимость концентрации замещающего компонента при варьировании концентрации соли серебра в реакционной смеси

4.2.4. Сопоставление результатов компьютерного моделирования пленок $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}$ с результатами натуральных экспериментов

Для подтверждения адекватности использования модели агрегативного роста к моделированию процесса образования и роста твердой фазы в системе $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$ была проведена серия натуральных экспериментов по синтезу пленок $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ путем совместного осаждения индивидуальных сульфидов металлов PbS и Ag_2S . Синтез проводился на предварительно обезжиренные ситалловые подложки в течение 90 минут при температуре 303°K при изменении в реакционной смеси содержания ацетата свинца от 0.005 до 0.015 моль/л и одновременном варьировании концентрации нитрата серебра в диапазоне 0.001 – 0.015 моль/л. Состав остальных реагентов фиксирован, моль/л: $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.3$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$, $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.4$.

Кристаллическая структура получаемых пленок определялась методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-УМ1 в медном излучении с применением пиролитического графита в

качестве монохроматора для выделения $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -дублета из сплошного спектра в интервале углов 2θ от 18 до 90 градусов в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и экспозицией 5 секунд в точке.

Анализ рентгенограмм (рисунок 4.16) пленок индивидуального сульфида свинца и совместно осажденных слоев показал наличие только кубической фазы со структурой $B1$, период которой зависит от состава пленки. Установлено, что период кубической фазы сульфида свинца (0.5929 нм.) при возрастании в реакторе содержания серебра увеличился с 0.5932 до 0.5935 нм., что является доказательством образования твердых растворов замещения $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ со стороны сульфида свинца. Изменение в большую сторону периода решетки твердого раствора является следствием замещения ионов Pb (II) с радиусом 0.120 нм в решетке PbS на более крупные ионы Ag^+ с радиусом 0.126 нм. Размер кубической ячейки сульфида серебра составляет 0.5996 нм. Таким образом, формульный состав получаемых в результате синтеза твердых растворов был определен при помощи линейной интерполяции между параметрами решетки исходных соединений по правилу Вегарда.

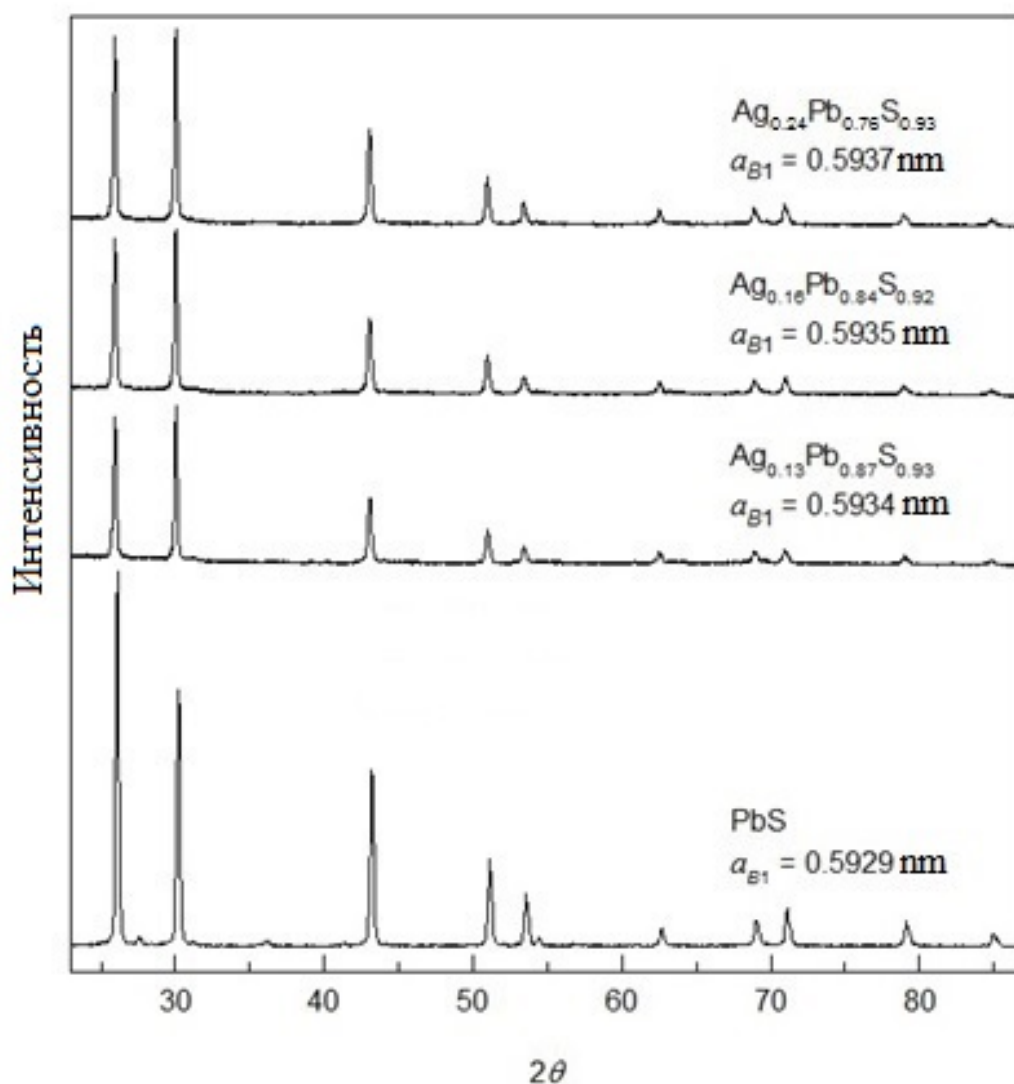


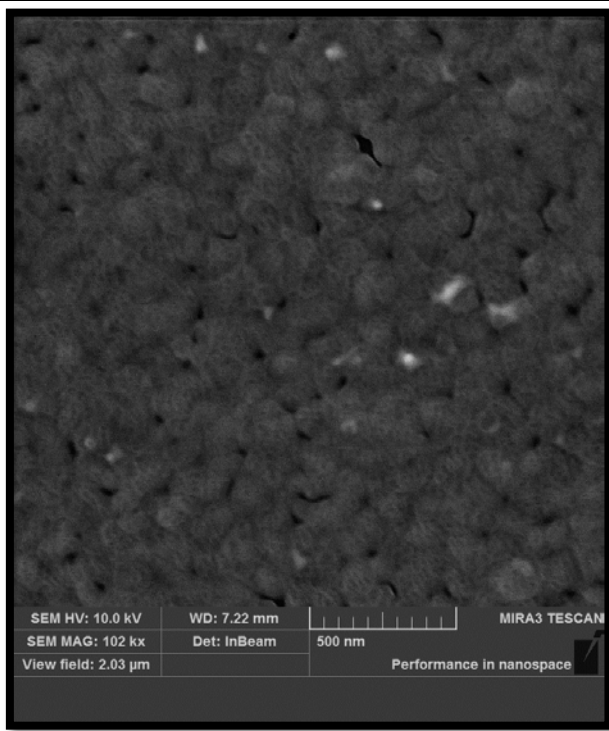
Рисунок 4.16 – Рентгенограммы пленок PbS и твердых растворов $\text{Ag}_{0.13}\text{Pb}_{0.87}\text{S}_{0.93}$, $\text{Ag}_{0.16}\text{Pb}_{0.84}\text{S}_{0.92}$ и $\text{Ag}_{0.24}\text{Pb}_{0.76}\text{S}_{0.93}$, полученных совместным осаждением сульфидов свинца и серебра при $T = 303^\circ\text{K}$

Согласно сравнительным результатам расчета и экспериментальных данных, приведенным в таблице 4.4, видно, что с увеличением концентрации соли серебра в реакционной смеси его содержание в твердой фазе монотонно возрастает при одновременном уменьшении свинца. 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 превышает 18.4 %, что, безусловно, является приемлемым.

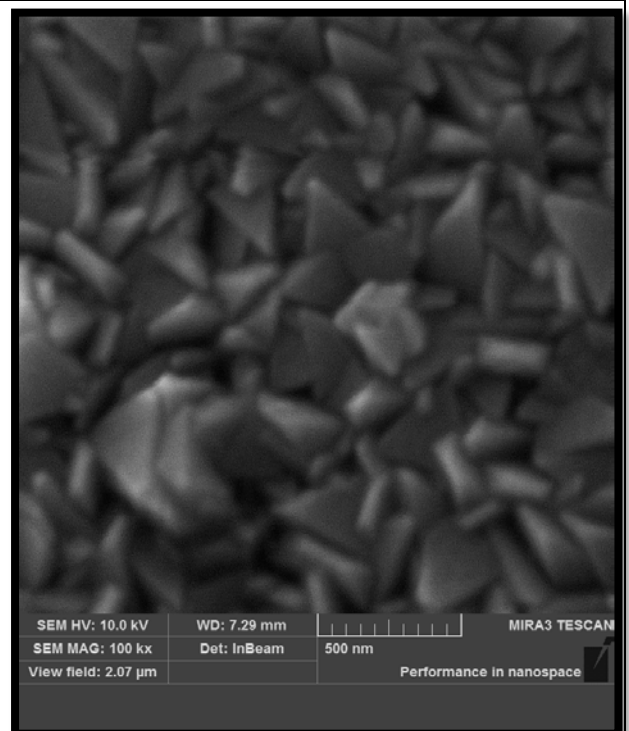
Таблица 4.4 – Данные эксперимента и компьютерного моделирования по влиянию условий синтеза на состав гидрохимически соосажденных пленок твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$

Условия синтеза	Формульный состав твердого раствора $Ag_xPb_{1-x}S$ (результат моделирования)	Формульный состав твердого раствора $Ag_xPb_{1-x}S$ (оценка по периоду решетки)
$[AgNO_3]$, моль/л		
0.001	$Ag_{0.08}Pb_{0.93}S$	$Ag_{0.08}Pb_{0.92}S_{0.96}$ ($a = 0.59319$ нм)
0.002	$Ag_{0.11}Pb_{0.89}S$	$Ag_{0.10}Pb_{0.90}S_{0.95}$ ($a = 0.59324$ нм)
0.005	$Ag_{0.15}Pb_{0.85}S$	$Ag_{0.13}Pb_{0.87}S_{0.93}$ ($a = 0.59338$ нм)
0.012	$Ag_{0.22}Pb_{0.83}S$	$Ag_{0.16}Pb_{0.84}S_{0.92}$ ($a = 0.59348$ нм)
0.015	$Ag_{0.18}Pb_{0.75}S$	$Ag_{0.15}Pb_{0.84}S_{0.93}$ ($a = 0.59370$ нм)

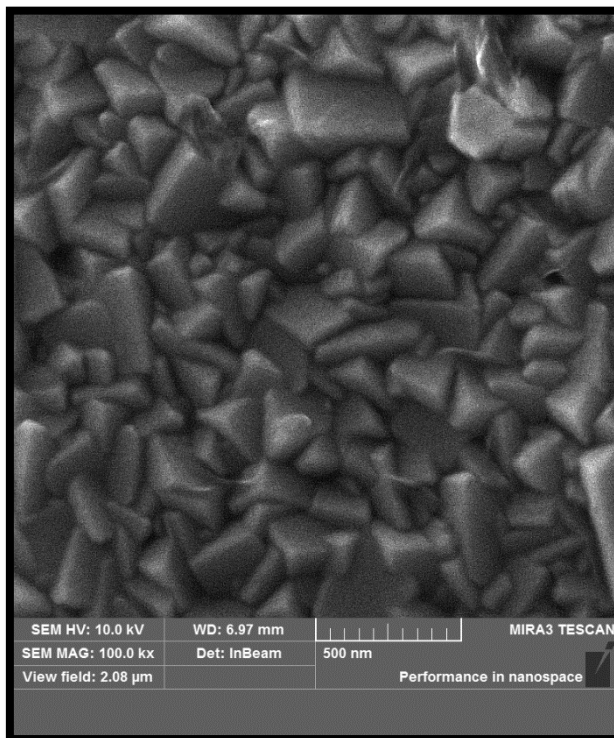
Микрофотографии полученных образцов (рисунок 4.17) демонстрируют изменение морфологии соосажденных пленок при увеличении концентрации свободных ионов серебра в растворе размер кристаллитов и плотность их расположения увеличиваются.



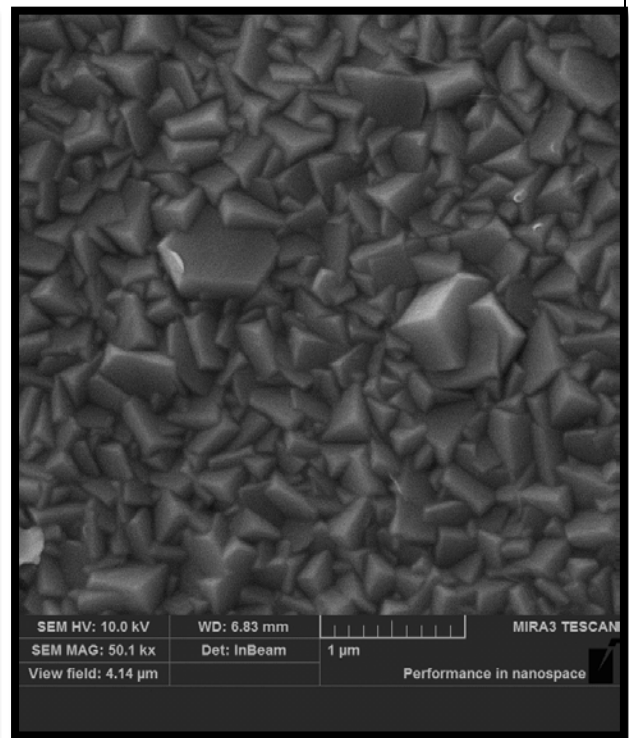
Ag_2S (127/5)



$[\text{Ag}^+] = 10^{-4}$ (122/3)



$[\text{Ag}^+] = 10^{-3}$ (128/2)



$[\text{Ag}^+] = 1.2 \times 10^{-3}$ (128/5)

Рисунок 4.17 – Микрофотографии контрольных образцов пленок твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученных для проверки адекватности расчетных данных

По данным элементного анализа, выявлена нестехиометрия по содержанию серы в составе твердого раствора, что можно объяснить вхождением в состав пленок кислородсодержащих фаз металлов, в частности, гидроксида свинца.

Для статистической оценки влияния заложенных в имитационную модель агрегативного роста принципов, действия которых определяются случайными величинами и псевдо хаотическими процессами при идентичных начальных условиях был многократно проведен вычислительный эксперимент.

Начальные условия ($[Pb(CH_3COO)_2]= 0.01$, $[Na_3C_6H_5O_7]= 0.3$, $[NH_4OH]= 4.0$, $[N_2H_4CS] = 0.4$, $[AgNO_3]= 0.01$; $T = 303^\circ K$, $t = 90$ мин.) выбраны таким образом, чтобы концентрация замещающего компонента в синтезируемой пленке была на 25% ниже абсолютного рассчитанного максимума.

Данные статистической оценки результатов представлены в таблице 4.5. Распределение относительного стандартного отклонения для результатов моделирования процесса образования и роста твердого раствора $Ag_xPb_{1-x}S$ методом гидрохимического осаждения приведено на рисунке 4.18.

Таблица 4.5 – Статистическая оценка влияния случайных процессов на результаты вычислительного эксперимента

Система	Количество экспериментов	Выборочное стандартное отклонение (мол.%)	Относительное стандартное отклонение (%)
PbS – Ag ₂ S	500	0.098	0.84

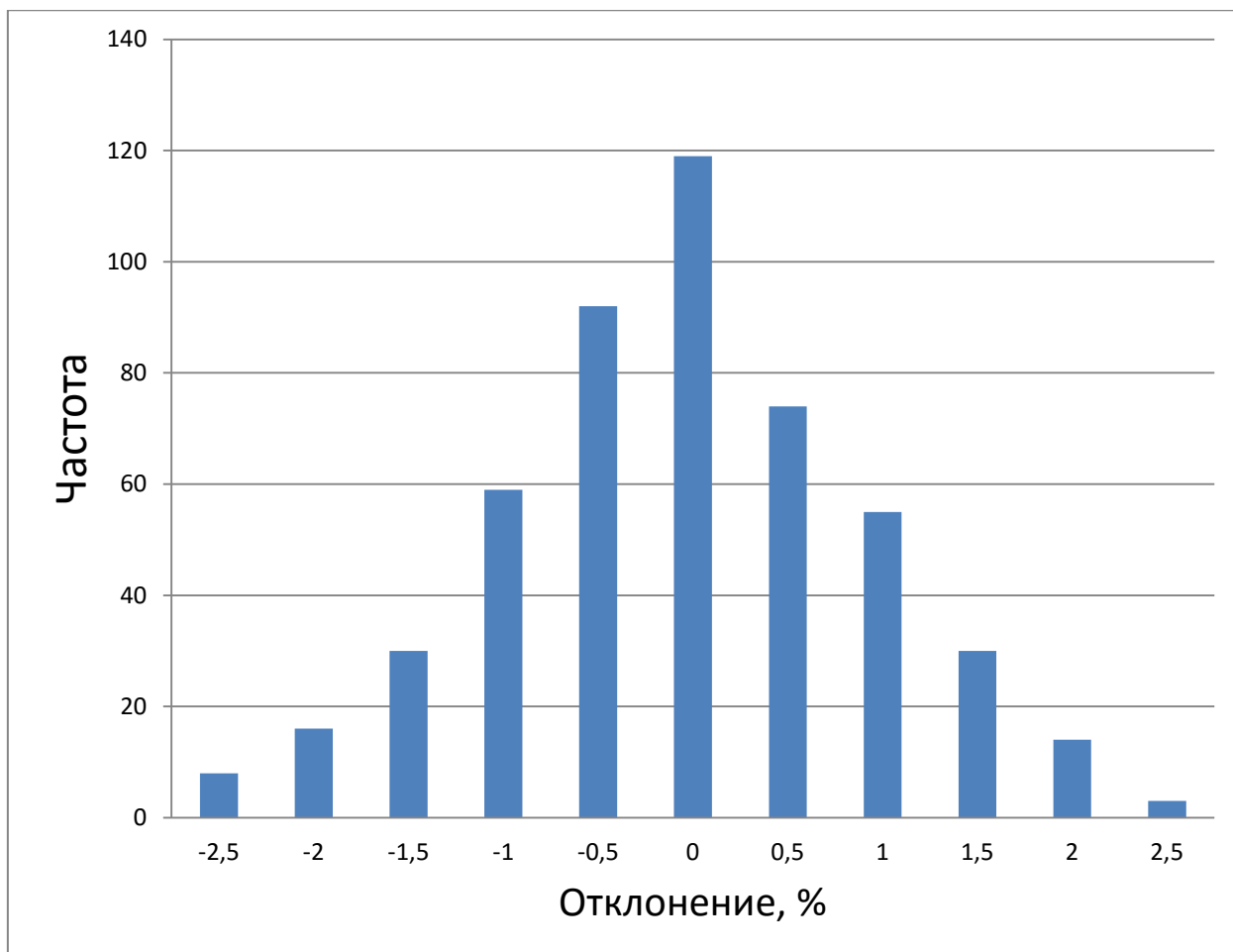


Рисунок 4.18. – Распределение относительного стандартного отклонения результатов повторного моделирования процесса гидрохимического синтеза в системе PbS – Ag₂S на основе предложенной модели агрегативного роста

4.3. Твердый раствор Cu_xPb_{1-x}S

Твердые растворы в системе PbS – CuS представляют большой практический интерес, однако, возможности их синтеза практически не исследованы из-за разложения сульфида меди CuS по реакции диспропорционирования при 220°C на Cu₂S и S, что привносит дополнительные трудности в процесс соосаждения. Это делает невозможным построение равновесной фазовой диаграммы для системы сульфид свинца (II) – сульфид меди (II).

Известно, что свинец и медь входят в плеяду изоморфных элементов, в то же время различие в ионных радиусах меди(II) и свинца(II) составляет

66.7%, что не является благоприятным условием изоморфной смесимости [103]. Кроме того, индивидуальные сульфиды этих элементов кристаллизуются в структурах различного типа: PbS (*B1* пр.гр. $Fm\bar{3}m$) (рисунок 4.10), CuS (ГЦК и гексагональная пр.гр. $P6_3/mmc$) (рисунок 4.19). В этой связи образование твердых растворов замещения в системе PbS – CuS затруднено и требует тщательного поиска благоприятных для их синтеза условий.

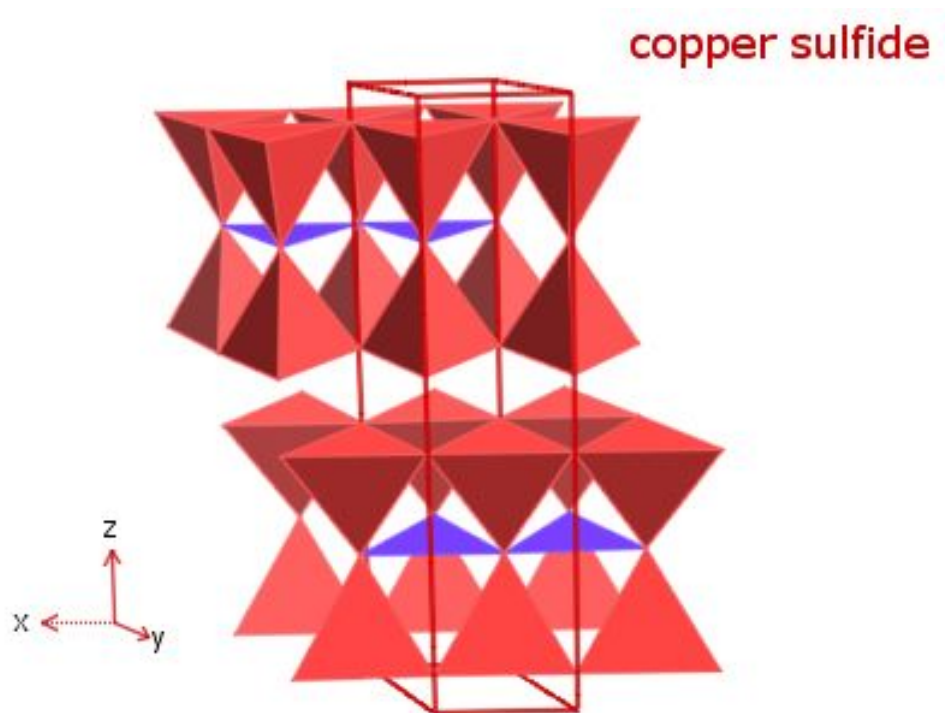


Рисунок 4.19 – Кристаллическая решетка CuS

Существует множество экспериментальных и геохимических данных, вступающих в противоречие между собой, а также с общими принципами изоморфизма. Неожиданными можно назвать данные по изоморфному вхождению меди в природный галенит, величина которого достигает 11.5 мол.% [104, 105].

Однако, экспериментальные результаты исследования системы CuS – PbS показали практическое отсутствие растворимости CuS в PbS при температуре 200°C [106, 107].

Таким образом, выбор данной системы для проведения моделирования обусловлен проверкой нашей гипотезы о возможности получения

метастабильного твердого раствора в температурных условиях, при которых не происходит разрушение сульфида меди (II) [108, 109].

4.3.1. Определение диапазонов концентрации реагентов

Для выявления области совместного образования CuS и PbS, а также гидроксидов этих металлов в работе был проведен расчет ионных равновесий в используемой реакционной смеси, результаты которого представлены на рисунке 4.20. Совместное осаждение CuS и PbS потенциально возможно в интервале $pH > 7$.

Учитывая трудности изоморфного замещения в рассматриваемой системе, для проведения вычислительного эксперимента по предложенной модели образования и роста твердой фазы был выбран достаточно широкий концентрационный диапазон солей металлов. Это потребует двухэтапного процесса моделирования – на первом необходимо определить локальный концентрационный диапазон, в котором существует вероятность образования твердого раствора; на втором – точный расчет протекания процесса синтеза в выбранных условиях. Это необходимо для выполнения расчетов на используемой рабочей станции в приемлемое время без привлечения кластерной вычислительной мощности.

Процесс определения локального концентрационного диапазона заключается в проведении меньшего числа вычислительных экспериментов за счет создания меньшего набора вариаций реакционной смеси и уменьшении точности проводимых расчетов.

Диапазон для предварительной оценки образования твердого раствора $Cu_xPb_{1-x}S$ выглядит следующим образом, моль/л: $[Na_3C_6H_5O_7] = 0.05$, $[NH_4OH] = 5.0$; $[N_2H_4CS] = 0.3$, $[Pb(CH_3COO)_2] = 0.001 - 0.3$, $[Cu(NO_3)_2] = 0.001 - 0.4$, $T = 363^\circ K$, $t = 120$ мин.

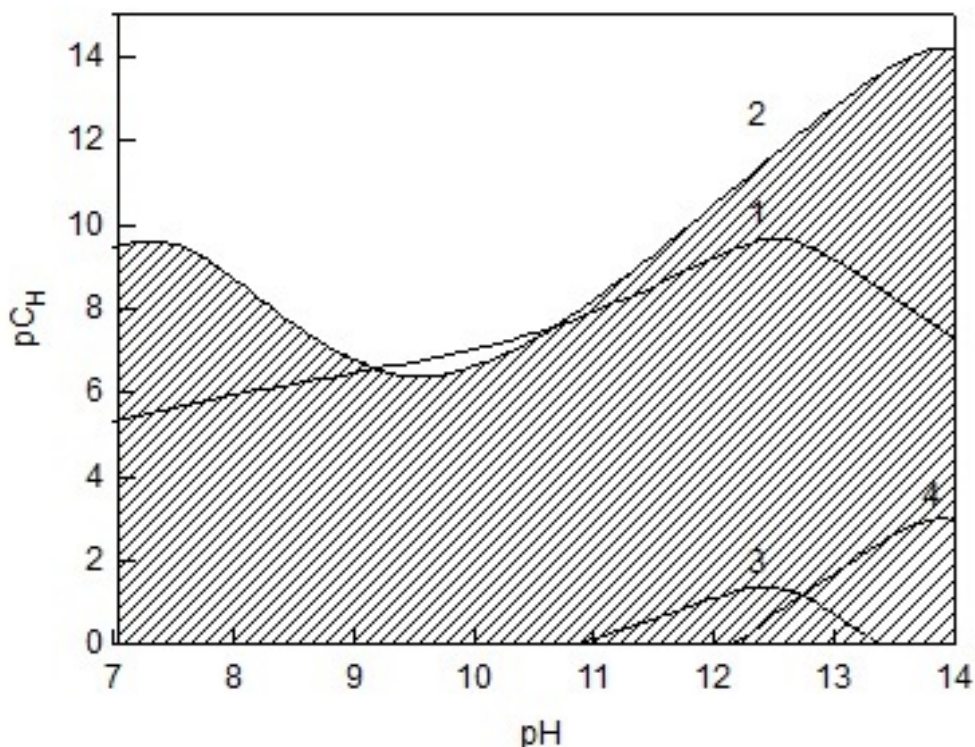


Рисунок 4.20 – Область совместного осаждения сульфидов PbS и CuS при температуре 298°К (заштрихована). Граничные условия образования PbS (1), CuS (2), Pb(OH)₂ (3), Cu(OH)₂ (4). Состав реакционной смеси, моль/л:

$$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.05, [\text{NH}_4\text{OH}] = 5.0; [\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.3$$

В результате было выявлено, что твердый раствор может быть сформирован в очень узком диапазоне концентраций солей свинца и меди, выход за рамки которого, приводит либо к образованию индивидуального сульфида свинца с включением различных медьсодержащих фаз, либо к интенсивному выпадению осадка. Низкая концентрация солей металлов, в свою очередь, не позволяет образовать достаточного количества твердой фазы.

Локальный концентрационный диапазон ацетата свинца и нитрата меди для дальнейшего исследования составил, моль/л: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.01 - 0.1$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.001 - 0.02$.

4.3.2. Имитационное моделирование формирования пленок $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ различного состава

Графическая интерпретация зависимости вхождения CuS в твердый раствор в координатах «Содержание CuS в твердом растворе – исходные концентрации солей свинца и меди в реакционной смеси» представлена на рисунке 4.21.

Расчетная поверхность имеет сложный характер с наличием выраженных экстремумов, что является следствием конкурирующих реакций ионов свинца и меди(II) за сульфидную серу. Обращает на себя внимание сильно выраженный абсолютный максимум, в котором расчетное содержание CuS в твердом растворе $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ составило 2.57 мол.%. Он достигается при следующем составе реакционной смеси, моль/л: $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.05$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 5.0$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.3$, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.044$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.0131$.

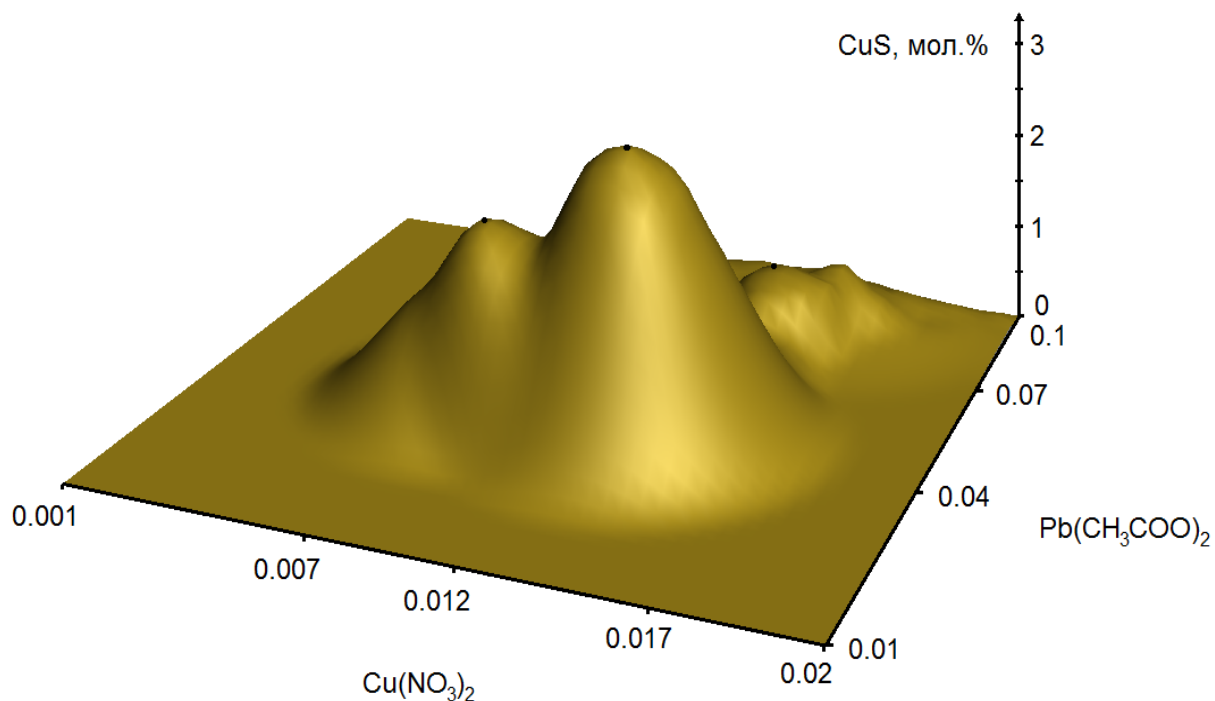


Рисунок 4.21 – Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования гидрохимического синтеза твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Необходимо отметить принципиальное сходство с рассмотренными ранее системами PbS – CdS и PbS – Ag₂S, а именно наличие нескольких локальных максимумов и периодичность их расположения (рисунок 4.22). Однако, в отличие от них, в случае гидрохимического синтеза в системе PbS–CuS, образование твердого раствора происходит в очень узком концентрационном диапазоне. Наиболее благоприятные концентрации ацетата свинца находятся в пределах от 0.03 до 0.065 моль/л, нитрата меди от 0.0055 до 0.15 моль/л.

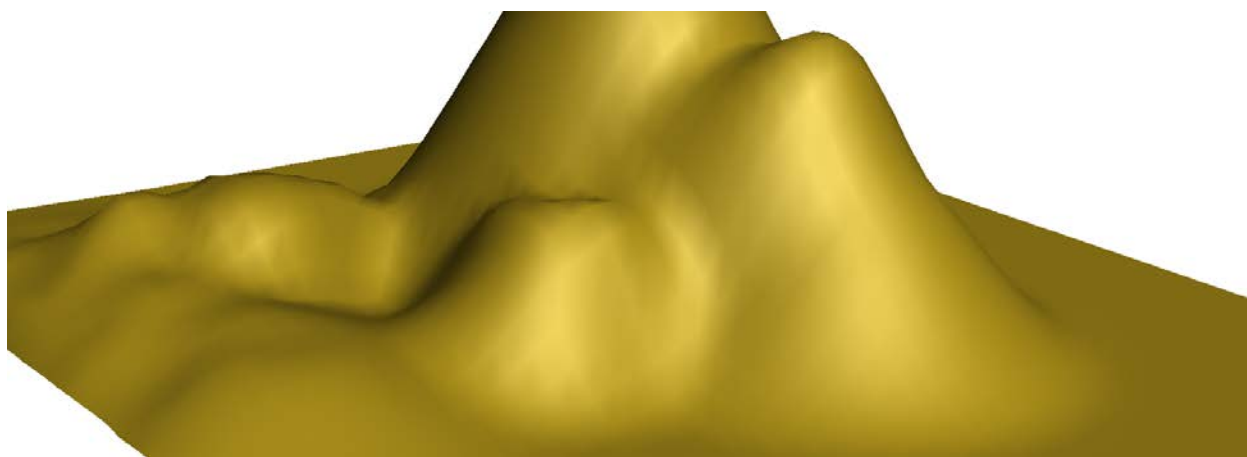


Рисунок 4.22 – Фрагмент отображения вхождения замещающего компонента в состав твердого раствора $Cu_xPb_{1-x}S$. Область периодики

Рассмотрим изменение содержания CuS в твердом растворе при неизменной концентрации ацетата свинца (0.04 моль/л) и варьировании нитрата меди в реакционной смеси. Графически данная зависимость представлена на рисунке 4.23. Образование ТРЗ становится возможным начиная с 0.003 моль/л $Cu(NO_3)_2$ и до значения 0.0072 (локальный максимум) идет плавное увеличение вхождения CuS до 1.9 мол.%. Далее, до 0.008 моль/л снижение на 10% и последующий рост к абсолютному максимуму (2.57 мол.%), после которого плавное снижение до 0.019 моль/л где образование твердого раствора становится невозможным.

Учитывая приведенные литературные данные по синтезу твердых растворов замещения в системе PbS–CuS, характеризующие практическое отсутствие растворимости сульфида меди(II) в кристаллической решетке PbS при низких (до 343°K) температурах, полученные результаты все же демонстрируют возможность осаждение метастабильных пересыщенных структур в низкотемпературных условиях.

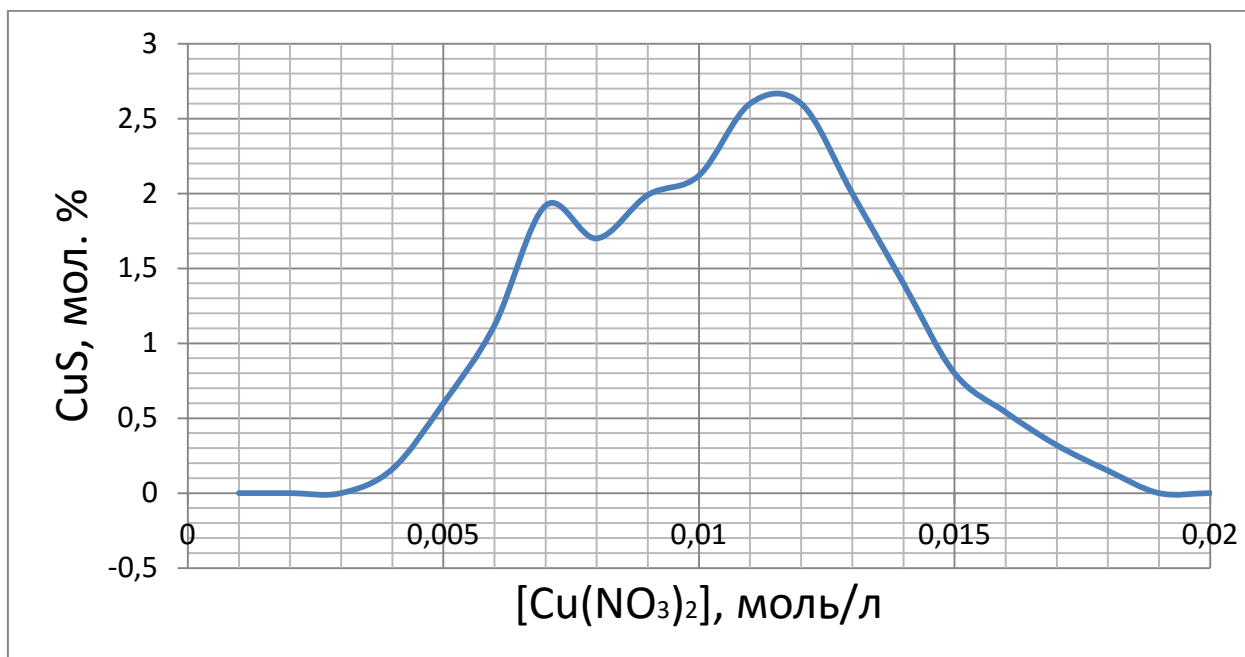


Рисунок 4.23 – Расчетная зависимость концентрации сульфида меди (II) в составе твердого раствора при варьировании содержания нитрата меди в реакционной смеси, при [Pb(CH₃COO)₂]= 0.04 моль/л

Основной фактор, влияющий на содержание сульфида меди(II) в твердом растворе Cu_xPb_{1-x}S, по данным моделирования – соотношение концентраций солей металлов и комплексообразующих агентов в реакционной смеси. Выявленные локальные максимумы на расчетной поверхности при моделировании процесса синтеза указывают на наличии каталитических концентраций солей металлов, природа которых требует проведения дополнительного исследования за рамками данной диссертационной работы.

4.3.3. Проверка адекватности результатов моделирования

Гидрохимическое соосаждение пленок сульфидов свинца и меди(II) при экспериментальной проверке результатов моделирования проводили на ситалловые (СТ-50) подложки из цитратно-аммиачной реакционной смеси, содержащей ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$, нитрат меди $Cu(NO_3)_2$ цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$, аммиак NH_4OH и тиокарбамид N_2H_4CS . Цитрат-ион выполнял роль комплексообразующего агента для меди и свинца, а аммиак – роль лиганда для меди и одновременно щелочного агента. Синтез пленок осуществляли в стеклянных герметичных реакторах при $363^\circ K$ в течение 120 мин. Таким образом, условия проведения натурального эксперимента полностью повторяли учитываемые в вычислительном эксперименте параметры.

Структурные исследования слоев сульфидов металлов проводились с использованием рентгенографического анализа на дифрактометрах ДРОН-УМ1 в медном излучении с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения $CuK\alpha_{1,2}$ -дублета из сплошного спектра в интервале углов 2θ от 10 до 100 градусов в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 5 сек. Величину периода твердых растворов $Cu_xPb_{1-x}S$ находили экстраполяционным методом Нельсона-Райли с учетом межплоскостных расстояний всех наблюдаемых дифракционных отражений, которые описывали функцией псевдо-Фойгта. Содержание сульфида меди в твердом растворе оценивали по периоду решетки, предполагая, что зависимость $a(x)$ аддитивна и подчиняется правилу Vegarda.

Анализ кристаллической структуры синтезированных для контрольного сопоставления пленок был сделан рентгеновским методом. В результате, зафиксирована только одна кристаллическая фаза со структурой $B1$. Сдвиг отражения $(420)_{B1}$ (рисунок 4.24) в сторону меньших межплоскостных расстояний при увеличении в реакторе концентрации соли меди (II) говорит о замещении части атомов свинца в решетке PbS на атомы

меди. Для расчета содержания меди в твердом растворе использованы периоды кристаллической решетки сульфида свинца – 0.59352 нм и для сульфида меди – 0.5387 нм.

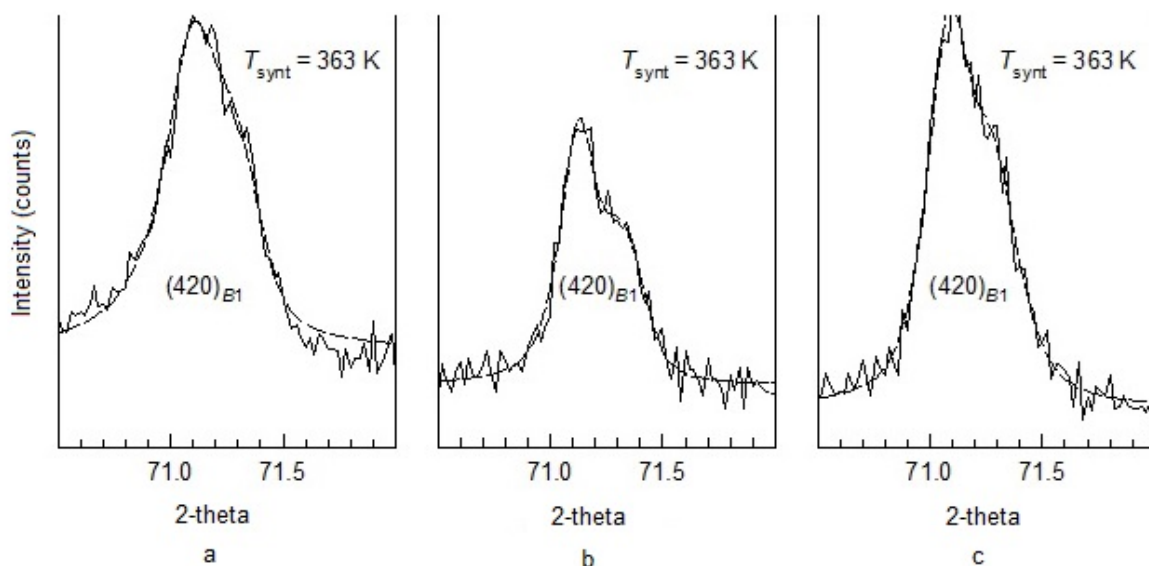


Рисунок 4.24 – Дифракционные отражения $(420)_{B1}$ пленок PbS (a) и твердых растворов $\text{Cu}_{0.016}\text{Pb}_{0.84}\text{S}$ (b) и $\text{Cu}_{0.011}\text{Pb}_{0.89}\text{S}$ (c), синтезированных соосаждением сульфидов свинца и меди(II) при $T = 363^\circ\text{K}$ из реакционной смеси, содержащей 0.007 и 0.012 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, соответственно (состав твердых растворов оценен по периоду решетки). Излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$

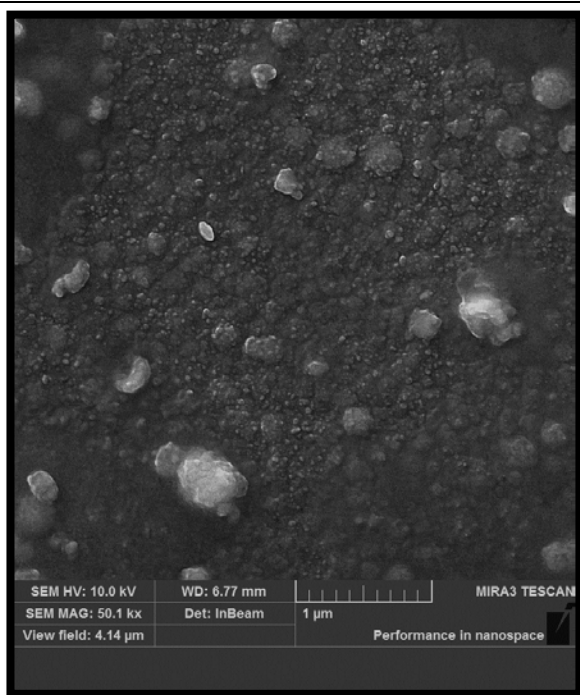
Увеличение концентрации меди в реакционной смеси приводит сначала к росту, а затем снижению содержания сульфида меди в составе твердого раствора, т.е. имеет экстремальный характер. Максимальное содержание CuS зависит от исходной концентрации ацетата свинца в реакционной смеси, возрастая с ее уменьшением. При росте содержания меди в реакционной ванне процесс осаждения сульфидов металлов ускоряется.

По данным рентгеновского анализа, содержание CuS в твердом растворе замещения $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в зависимости от условий синтеза пленок находилось в диапазоне от 0.3 до 1.6 мол.%. Соответственно, максимально

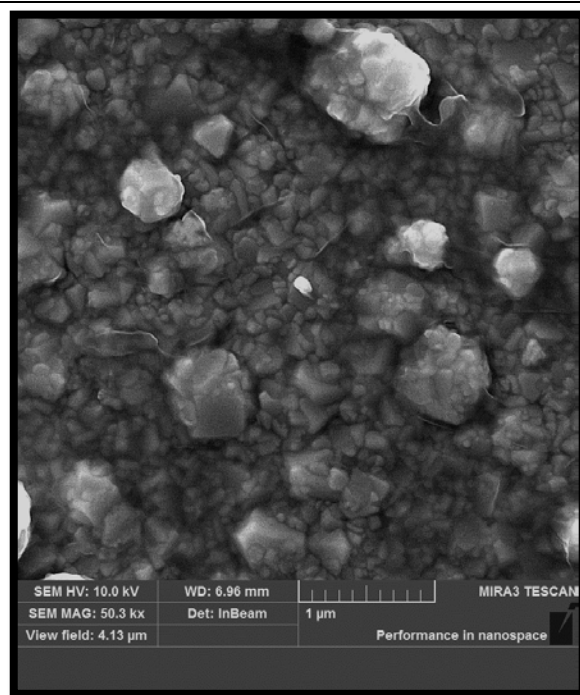
богатый состав по вхождению замещающего компонента имеет формульный состав $\text{Cu}_{0.016}\text{Pb}_{0.984}\text{S}$, указывающий на его сильно пересыщенный характер. Элементным анализом пленки, содержащей указанный твердый раствор, установлены концентрации основных элементов: Pb – 53.4 ат.%, Cu – 1.5 ат.%, S – 45.9 ат.%. Формульный состав может быть записан $\text{Cu}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{S}_{0.82}$, что позволяет сделать однозначный вывод во-первых, о небольшом присутствии иной медь-содержащей фазы, а во-вторых, о значительной нестехиометрии по сере.

Микрофотографии контрольных образцов (рисунок 4.25) показывают динамику изменения морфологии полученных образцов в зависимости от содержания свободных ионов замещающего компонента в объеме реакционной смеси.

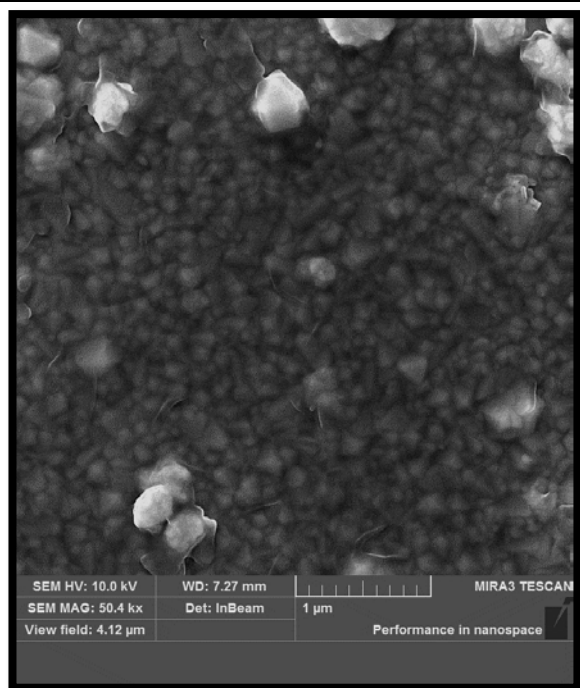
Также на приведенных микрофотографиях четко видны глобулы чистого сульфида меди размером от 0.3 до 0.9 мкм, находящиеся на поверхности осажденной на подложку твердой фазы. Их присутствие объясняет выявленное в результате элементного анализа наличие медьсодержащей фазы вне структуры твердого раствора. Превышение расчетной концентрации над экспериментальной хорошо согласуется с теорией вторичной структуры кристалла, согласно которой пересыщенный твердый раствор распадается с образованием новой фазы. Атомы, концентрация которых избыточна для данных термодинамических условий, покидают объем «мика» (элементарной ячейки кристалла) и выходят в T-пространство, накапливаясь эти атомы образуют агрегаты - зародыши новой фазы.



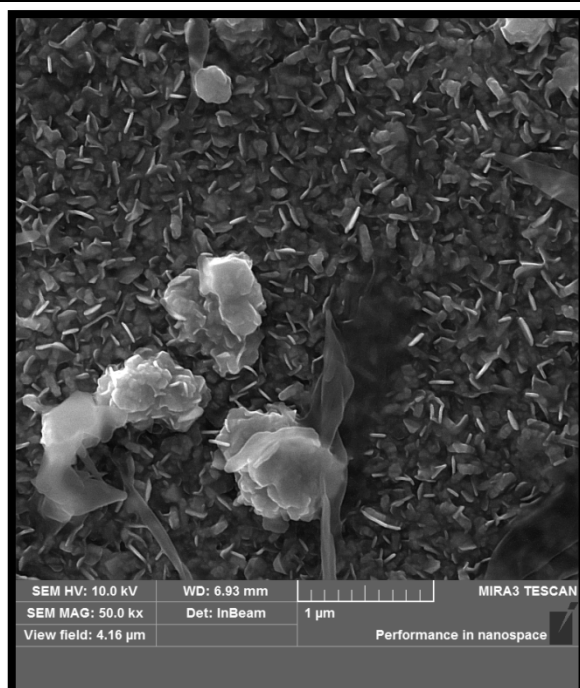
CuS (2005)



$[Cu^{2+}] = 10^{-4}$ (2043/1)



$[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ (2043/2)



$[Cu^{2+}] = 10^{-2}$ (2043/4)

Рисунок 4.25 – Микрофотографии контрольных образцов пленок твердых растворов $Cu_xPb_{1-x}S$, полученных для проверки адекватности расчетных данных

Таким образом, экспериментальные данные по совместному осаждению пленок сульфидов свинца и меди(II) подтверждают результаты компьютерного моделирования процесса гидрохимического синтеза твердых растворов замещения $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и доказывают возможность их получения. Общие закономерности содержания замещающего компонента в твердом растворе от соотношения солей металлов в реакционной смеси в целом совпадают.

Статистическая оценка влияния случайных процессов на воспроизводимость результатов моделирования представлена в таблице 4.6. Распределение относительного стандартного отклонения на рисунке 4.26. Вычислительный эксперимент проводился 500 раз при идентичных начальных условиях. Состав реакционной смеси следующий: $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.05$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 5.0$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.3$, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.03$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.012$.

Таблица 4.6 – Статистическая оценка влияния случайных процессов на результаты вычислительного эксперимента

Система	Количество экспериментов	Выборочное стандартное отклонение (мол.%)	Относительное стандартное отклонение (%)
PbS – CuS	500	0.022	0.92

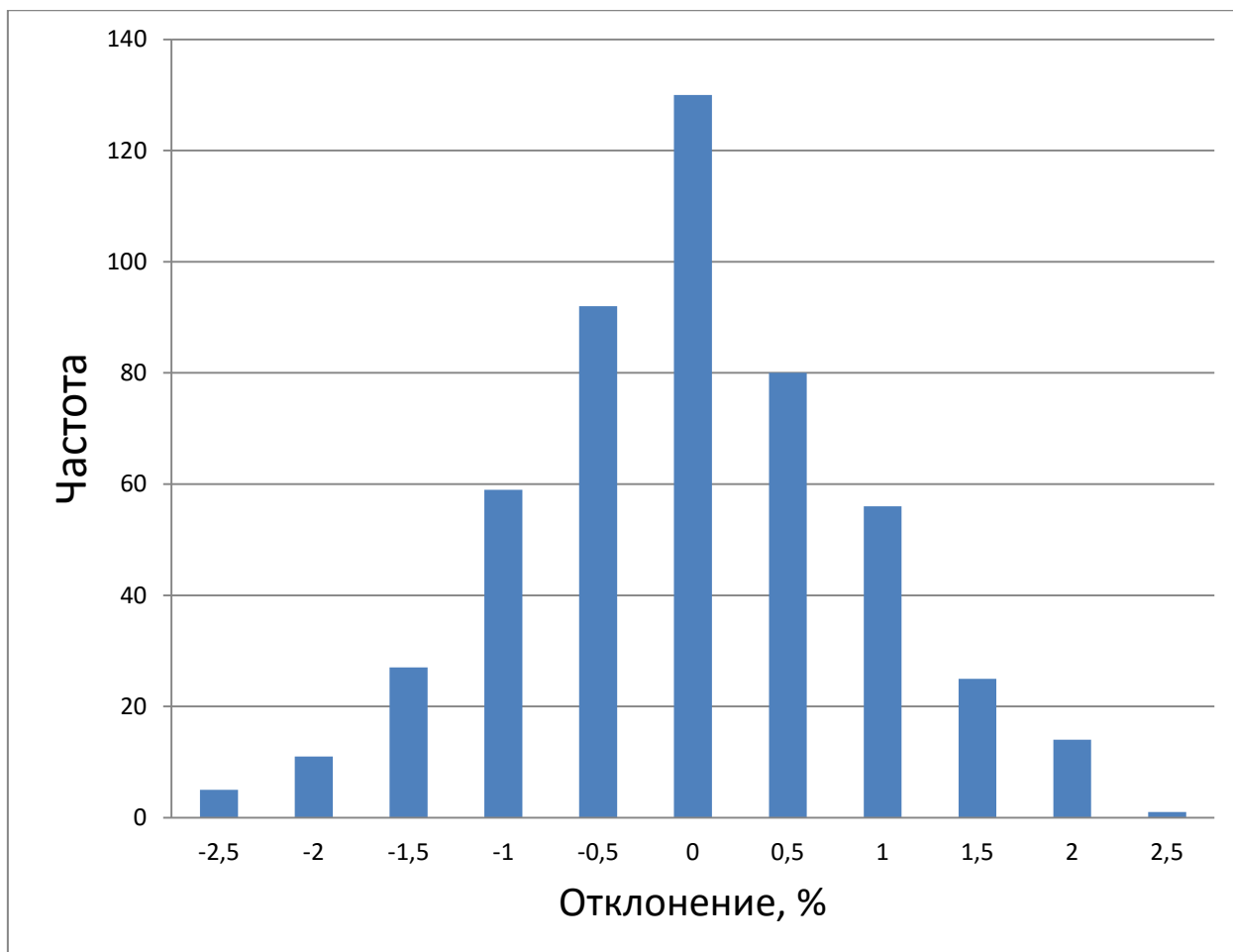


Рисунок 4.26 – Распределение относительного стандартного отклонения результатов повторного моделирования процесса гидрохимического синтеза в системе PbS – CuS на основе предложенной модели агрегативного роста

Выводы по главе 4

1. Разработанная компьютерная модель может быть использована для подбора условий целенаправленного синтеза пленок твердых растворов требуемого состава в системах PbS – CdS, PbS – Ag₂S и PbS – CuS.
2. Зависимость вхождения замещающего компонента от исходной концентрации реагентов в каждом из исследованных твердых растворов имеет несколько локальных максимумов.
3. Экспериментальная проверка результатов моделирования подтвердила их адекватность во всех рассматриваемых сульфидных системах. В зонах расчетных локальных максимумов синтезированы твердые

- растворы с содержанием замещающего компонента, значительно превышающим значения из высокотемпературных фазовых диаграмм.
4. Максимальное расчетное содержание CdS в твердых растворах $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ при температуре 353°K составило 22.4 мол.%, что почти на четыре порядка превышает его растворимость в сульфиде свинца при равновесных условиях.
 5. Показана и экспериментально подтверждена возможность образования пересыщенных твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ с содержанием замещающего компонента до 2.6 мол.%.
 6. Максимальное содержание Ag_2S в твердых растворах $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ составило 12.8 мол. %.
 7. Вероятностный характер образования частиц при коагуляции не оказывает существенного влияния на воспроизводимость результатов эксперимента.

Глава 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ PbSe – SnSe

Развитие тепловизионной техники практически полностью зависит от создания высокочувствительных материалов для регистрации ИК-излучения. С их помощью проводятся температурный мониторинг земной поверхности и атмосферы, поиск полезных ископаемых [110]. Они лежат в основе приборов ночного видения и пожарных извещателей.

5.1. Особенности селенидных систем

В системе селенидов свинца – селенид олова возможно образование относительно широкого диапазона составов твердых растворов замещения, что обусловлено достаточно благоприятными условиями изоморфной взаимозаменяемости атомов [111, 112]. Наиболее значимым условием взаимозаменяемости атомов является критерий химической индифферентности, величина которого оценивается разностью электроотрицательностей элементов. Что касается соотношения размеров, то оно не должно превышать 15%. Природа межатомных связей, для образования изоморфных смесей, должна быть или одинаковой или иметь аналогичную природу, в противном случае это значительно затрудняет замещение атомов. Остальные факторы не оказывают определяющего воздействия на протекание рассматриваемого процесса.

Из сравнительного анализа параметров свинца и олова, приведенных в таблице 5.1 видно, что благодаря идентичным значениям электроотрицательности и одинаковому типу химической связи в селенидах этих элементов возможность их взаимозамещения оценивается как высокая [113].

Таблица 5.1 – Параметры системы PbSe–SnSe

Параметр	Селенид свинца	Селенид олова
Электроотрицательность элемента по Полингу	1.8	1.8
Ионный радиус металла, Å	1.20	0.93
Тип химической связи	ионно-ковалентный	ионно-ковалентный
Кристаллическая решетка	кубическая	орторомбическая

Также необходимо отметить сходство кристаллических структур селенидов свинца и олова, т.к. орторомбический вид решетки (рисунок 5.1) может рассматриваться как представление деформированной кубической решетки (рисунок 5.2). Фактором, негативно сказывающимся на вероятность изоморфной смесимости, является разница в ионных радиусах, которая составляет 29%, однако она все равно допускает ограниченную взаимозаменяемость.

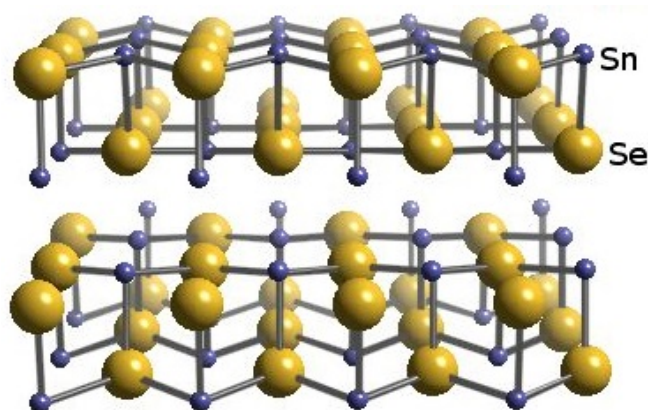


Рисунок 5.1 – Кристаллическая решетка SnSe

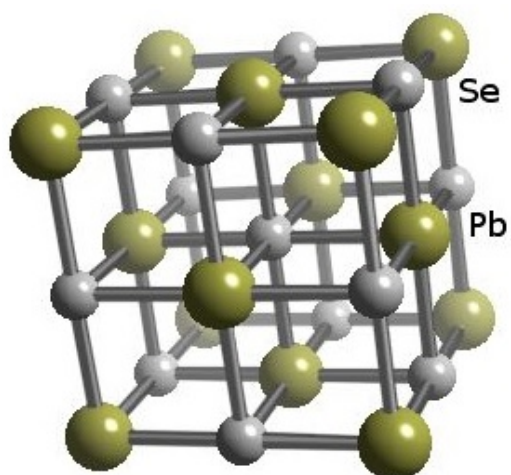


Рисунок 5.2 – Кристаллическая решетка PbSe

На рисунке 5.3 приведена высокотемпературная фазовая диаграмма системы PbSe –SnSe, согласно которой растворимость PbSe в SnSe достигает 24 мол.%, обратная же растворимость намного выше и составляет 52 мол.%. Твердые растворы $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$, при $0 \leq x \leq 0.43$ имеют кристаллическую структуру типа NaCl [114-115].

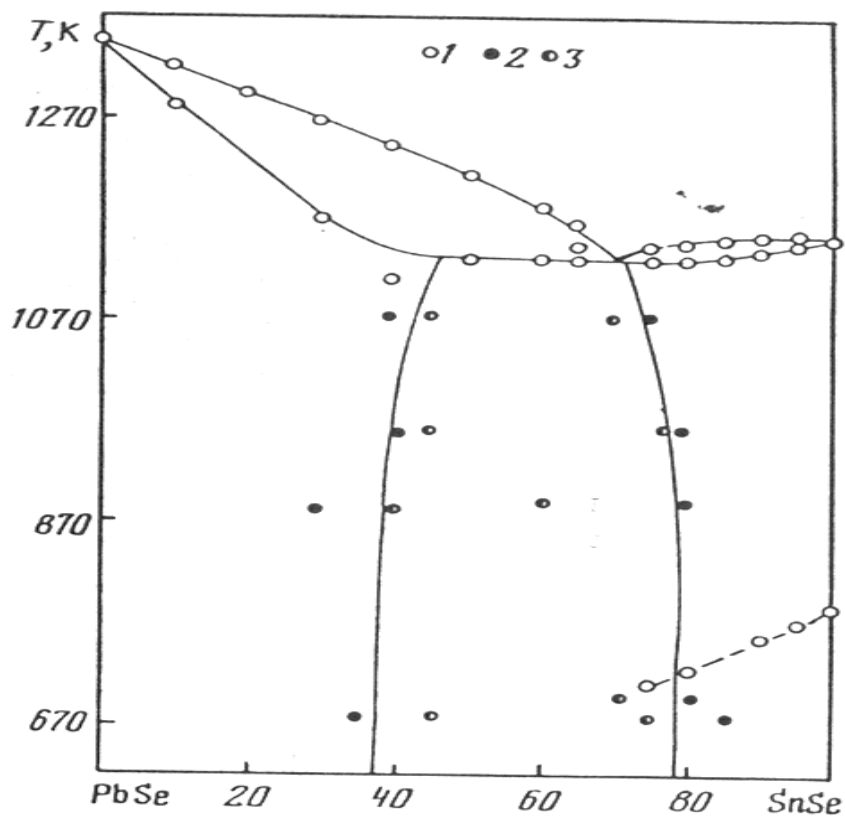


Рисунок 5.3 – Высокотемпературная фазовая диаграмма системы PbSe–SnSe

Применение "мягкохимического" метода гидрохимического осаждения, реализуемого при относительно низких температурах, обеспечивает получение твердых растворов более широкого диапазона составов, за счет образования метастабильных соединений. Однако, проблема априорной оценки состава синтезируемых пленок твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ путем совместного осаждения индивидуальных селенидов свинца и олова(II) актуальна из-за отсутствия формализованных условий их образования. Высокая сходимость результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными в таких сульфидных системах как $\text{PbS} - \text{CdS}$, $\text{PbS} - \text{CuS}$ и $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$ позволяет сделать вывод о его применимости и к селенидным системам.

5.2. Расчет концентрационных диапазонов реагентов и условий соосаждения селенидов свинца и олова из водных растворов

Необходимым условием вычисления в приемлемое время является задание границ концентрационных диапазонов каждого из реагентов. Для их нахождения были проведены предварительные термодинамические расчеты, которые позволили определить граничные состояния образования индивидуальных сульфидов свинца и олова.

Реакция образования PbSe и SnSe при осаждении селеномочевинной имеет следующий вид:



Для образования твердой фазы селенида металла без учета необходимого пересыщения необходимо:

$$\text{PP}_{\text{MeSe}} = [\text{Me}^{2+}][\text{Se}^{2-}], \quad (5.2)$$

где PP_{MeSe} – произведение растворимости селенида металла.

При помощи анализа ионных равновесий в системе рассчитывается концентрация ионов Me^{2+} . Во внимание принимаются комплексообразование металла с лигандами в растворе:

$$[\text{Me}^{2+}] = \alpha_{\text{Me}^{2+}} C_{\text{Me}} \quad (5.3)$$

где $\alpha_{\text{Me}^{2+}}$ – долевая концентрация незакомплексованных ионов металла, C_{Me} – суммарная аналитическая концентрация металла в растворе.

Содержание в реакционной смеси селенид-ионов может быть определено, используя найденные ранее значения константы разложения селеномочевины K_C на селеноводород H_2Se и цианамид H_2CN_2 :

$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{Se}]_p [\text{H}_2\text{CN}_2]_p}{[\text{CSe}(\text{NH}_2)_2]_p} \quad (5.4)$$

Показатель константы K_C при 298 К составляет 28.05. Выражение (5.4) может быть написано с использованием определенных значений констант ионизации селеноводорода $k_{\text{H}_2\text{Se}}$ и цианамиды $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}$:

$$K_C = \frac{[\text{Se}^{2-}]_p [\text{CN}_2^{2-}]_p [\text{H}_3\text{O}^+]_p^4}{[\text{CSe}(\text{NH}_2)_2]_p k_{\text{H}_2\text{Se}} k_{\text{H}_2\text{CN}_2}} \quad (5.5)$$

Концентрация селенид-ионов Se^{2-} отсюда может быть рассчитана по уравнению:

$$[\text{Se}^{2-}]_p = \frac{K_C \cdot [\text{CSe}(\text{NH}_2)_2]_p \cdot k_{\text{H}_2\text{Se}} \cdot k_{\text{H}_2\text{CN}_2}}{[\text{CN}_2^{2-}]_p \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_p^4} \quad (5.6)$$

Используя общее выражение для определения граничных условий образования сульфидов и селенидов металлов [237] выведенное путем преобразований (5.6) и подстановки его в (5.2), получим логарифмическое выражение для селенидов двухвалентных металлов, решенное относительно начальной концентрации соли металла:

$$pC_{\text{H}} = p\text{PP}_{\text{MeSe}} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - pk_{\text{H}_2\text{Se}} + 2p\text{H}_{\text{H}} - \frac{1}{2}pK_C - \frac{1}{2}p[\text{CSe}(\text{NH}_2)_2]_{\text{H}} - \frac{1}{2}p\frac{\beta_{\text{H}}}{\beta_{\text{Se}}}, \quad (5.7)$$

где p – показатель, равный отрицательному значению десятичного логарифма

$$\beta_{\text{Se}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{HSe}^-} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{Se}}; \quad (5.8)$$

$$\beta_{\text{H}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{HCN}_2^-} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}. \quad (5.9)$$

k_{HSe^-} и $k_{\text{HCN}_2^-}$ – константы ионизации селеноводорода и цианамиды по первой ступени.

Соотношение активных концентраций незакомплексованных ионов свинца и олова в реакционной смеси, способных к вступлению в реакцию образования селенидов металлов является основным параметром, влияющим на содержание селенида олова в твердом растворе при гидрохимическом осаждении,. Расчет их в работе проводился с использованием справочных констант нестойкости наиболее прочных комплексных форм металлов, в частности, комплексов свинца и олова(II) с цитрат- и гидроксид-ионами [116, 117].

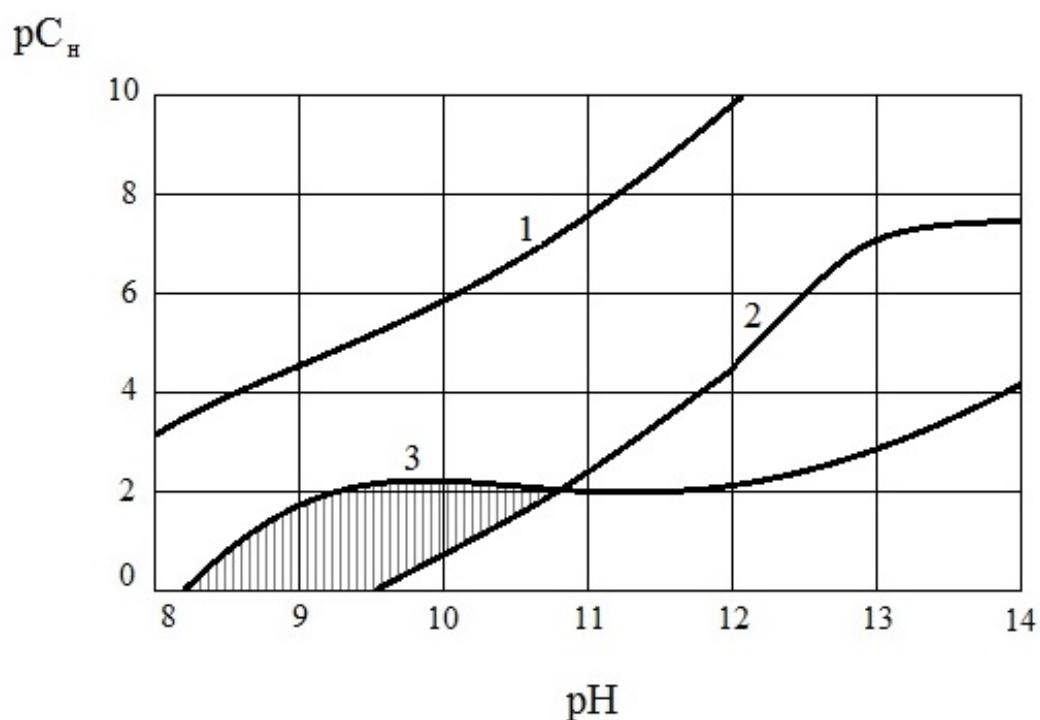


Рисунок 5.4 – Условия совместного образования селенидов свинца (1, 2) и олова (3) в цитратной системе. Область, ограниченная 0.01 (1, 3) и 0.99(2) долями превращений исходных солей, заштрихована. Концентрация

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0.4 моль/л.

Концентрационные диапазоны реагентов, при которых проводилось моделирование, моль/л: $[\text{CSe}(\text{NH}_2)_2] = 0.04$, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.35$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.03$, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.01 - 0.1$; $[\text{SnCl}_2] = 0.01 - 0.11$.

5.3. Кинетические закономерности гидрохимического синтеза селенида свинца, селенида олова, а также твердых растворов на их основе

Определение закономерностей протекания химических реакций на основе кинетических исследований позволяет контролировать синтез тонких пленок халькогенидов металлов требуемого состава.

Состав реакционной смеси и температура проведения синтеза тонких пленок оказывают определяющее влияние на скорость взаимодействия солей металлов с селеномочевинной. Оценка индивидуального влияния компонентов реакционной смеси на скорости образования твердой фазы дает возможность регулировать процесс осаждения.

Зависимость скорости химической реакции (W) от концентраций реагирующих веществ и температуры выражается следующим формально-кинетическим уравнением:

$$W = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_{i=1}^m C_i^{n_i} \quad (5.10)$$

где: k_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации процесса, C_i – концентрация i -го вещества, n_i – порядок реакции по i -му веществу.

Данное уравнение позволяет рассчитать скорость химической реакции при исследуемых значениях концентраций компонентов реакционной смеси и температуры.

Формально-кинетическое уравнение (5.10) скорости образования селенида свинца в цитратно-аммиачной системе имеет вид:

$$W_{PbSe} = 2.6 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{45100}{8.314T}\right) C_{(NH_2)_2CSe}^{0.86} C_{Na_3C_6H_5O_7}^{-0.15} C_{NH_4OH}^{0.43} C_{Na_2SO_3}^{-0.3} C_{Pb^{2+}} \quad (5.11)$$

Согласно уравнению (5.11), с увеличением концентрации селеномочевины и щелочности среды происходит ускорение реакции образования селенида свинца, а с ростом содержания цитрата и сульфата натрия происходит ее замедление.

Что касается селенида олова, его формально-кинетическое уравнение (5.12) имеет следующий вид:

$$W_{SnSe} = 1.2 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{57500}{8.314T}\right) C_{CSe(NH_2)_2}^{0.43} C_{Na_3C_6H_5O_7}^{0.31} C_{NH_4OH}^{1.68} C_{Na_2SO_3}^{-0.54} C_{Sn^{2+}} \quad (5.12)$$

Увеличение температуры, либо концентрации NH_4OH , селеномочевины или $Na_3C_6H_5O_7$ приводит к ускорению процесса образования селенида олова, а увеличение концентрации сульфата натрия, напротив, замедляет реакцию.

Согласно работе [102], соотношение скоростей образования индивидуальных селенидов металлов при их соосаждении позволяет рассчитать состав получаемого твердого раствора по формуле:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{W_1}{W_2} \quad (5.13)$$

где: x – содержание в твердом растворе замещающего компонента, W_1 и W_2 – скорости образования твердой фазы индивидуальных селенидов металлов.

Для рассматриваемой нами системы $PbSe - SnSe$ уравнение 5.13 примет следующий вид:

$$\frac{x}{1-x} = 0.21 \exp\left(-\frac{12400}{8.314T}\right) C_{(NH_2)_2CSe}^{-0.43} C_{Na_3C_6H_5O_7}^{0.46} C_{NH_4OH}^{1.25} C_{Na_2SO_3}^{-0.24} \cdot \frac{C_{Sn^{2+}}}{C_{Pb^{2+}}} \quad (5.14)$$

Увеличение концентрации $Na_3C_6H_5O_7$ и NH_4OH , как и увеличение температуры реакционной смеси, способствует осаждению ТРЗ $Sn_xPb_{1-x}Se$ более богатых оловом. Рост содержания $CSe(NH_2)_2$ и Na_2SO_3 , наоборот, уменьшает количество замещающего компонента в твердом растворе.

Расчет содержания замещающего компонента в структуре твердого раствора $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ по полученному формально кинетическому уравнению для набора реакционных смесей из выбранного для моделирования концентрационного диапазона исходных реагентов приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.2. – Содержание SnSe в твердом растворе $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$, синтезированном из выбранного для моделирования концентрационного диапазона исходных реагентов.

[SnCl ₂]	Содержание SnSe в твердом растворе, мол. %
	расчет по формально-кинетическому уравнению
$C_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 0.04$ моль/л	
0.02	1.17
0.04	3.31
0.06	4.89
$C_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 0.05$ моль/л	
0.02	2.10
0.04	4.11
0.06	6.04
0.08	7.89

Однако на практике, использование полученного ФКУ, описывающего состав твердого раствора при соосаждении селенидов свинца и олова позволяет определить только общие закономерности изменение состава и практически не применимо для точного расчета протекающих в системе

процессов, что будет показано далее при сопоставлении с данными рентгеновского исследования и компьютерного моделирования.

5.4. Интерпретация результатов моделирования процесса формирования пленок $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$

Результатом работы моделирующего пакета является поатомное описание всего объема реактора и, в частности, осажденного на подложку материала, который разбивается на условные "кластеры". Расчет концентраций результирующих форм веществ был проведен с использованием внутренних средств разработанной программы при помощи усредненной величины последовательного атомарного пересчета вероятностной выборочной совокупности "кластеров". Для наглядности и упрощения практического применения результатов компьютерного моделирования, их графическая интерпретация была построена в виде зависимости содержания селенида свинца в получаемом твердом растворе от исходного содержания солей свинца и олова в реакционной смеси. Графическая интерпретация в координатах «зависимость вхождения замещающего компонента в твердый раствор от исходной концентрации молей металлов» приведена на рисунке 5.5.

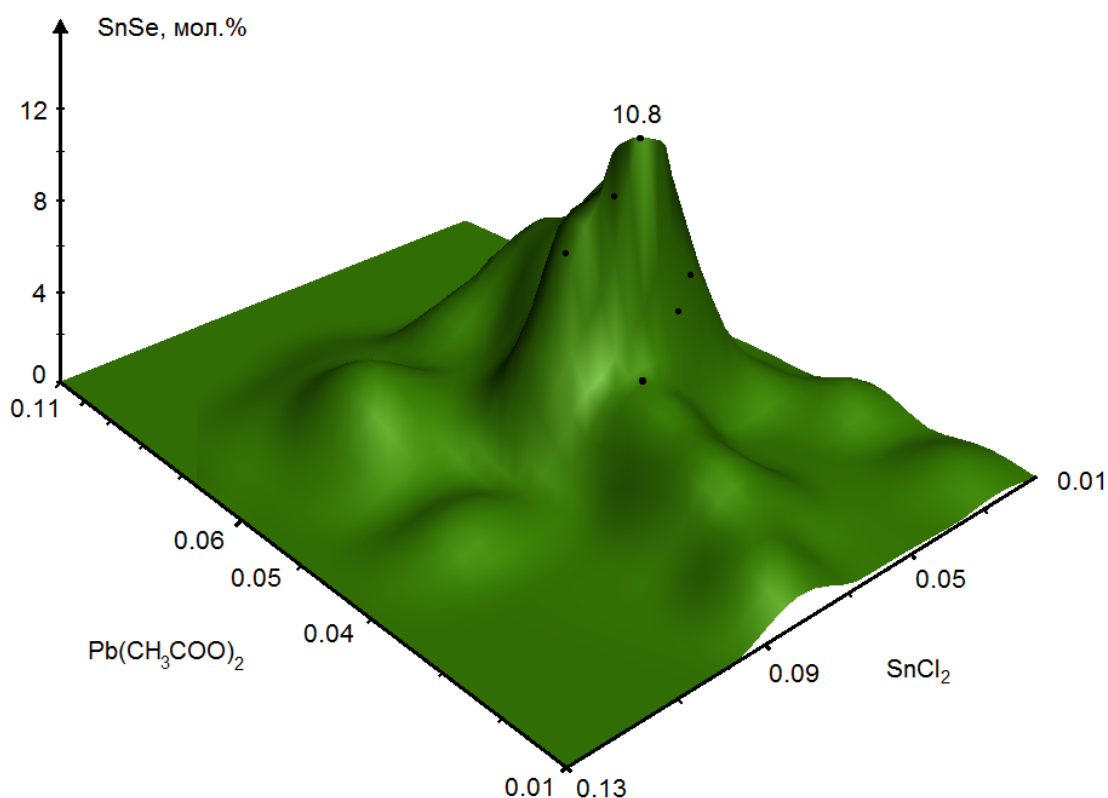


Рисунок 5.5 – Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования: зависимость содержания селенида олова в твердом растворе $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ от исходной концентрации солей металлов в реакционной смеси

Как и в рассмотренных в работе ранее сульфидных системах, геометрия полученной поверхности имеет сложный характер с наличием локальной концентрационной зоны, в которой создаются наиболее благоприятные условия образования пересыщенного твердого раствора. На графике виден один абсолютный максимум концентрации селенида олова в твердом растворе, его значение – 10.8 мол.% – достигается при следующем составе реакционной смеси: $[(\text{NH}_2)_2\text{CSe}] = 0.04$ моль/л, $[\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.35$ моль/л, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.3$ моль/л, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.03$ моль/л, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.048$ моль/л; $[\text{SnCl}_2] = 0.063$ моль/л. Необходимо отметить наличие нескольких локальных максимумов. Однозначно можно сделать вывод о существовании зон с благоприятными условиями для образования твердого раствора, в

которых условия осаждения замещающего компонента приводят к образованию собственной фазы селенидов металлов.

При более детальном исследовании результатов хорошо видна периодичность расположения локальных максимумов в концентрационной зоне. На рисунке 5.6 представлено увеличенное изображение рассматриваемой зависимости вхождения замещающего компонента в состав твердого раствора от исходных концентраций солей металлов в реакционной смеси. Подобное изменение объясняется метастабильной природой пересыщенных твердых растворов и влиянием самоорганизации исходных частиц в момент образования новой фазы. Наблюдаемая периодичность также характерна как для электрофизических свойств материала, так для морфологии поверхности.

Отсутствие экстримальных участков объясняется вероятностным распределением вещества в объеме реакционной смеси, заложенным в алгоритм работы моделирующей программы. Так, при изменении начальных условий проведения синтеза от более благоприятных для образования твердого раствора к менее, в части из микрообъемов, на которые разделен реактор, с определенной вероятностью создаются локальные пересыщения по одному или нескольким реагентам. В этих микрообъемах твердый раствор образуется, что позволяет нам говорить об образовании твердого раствора в целом, правда с обедненным составом.

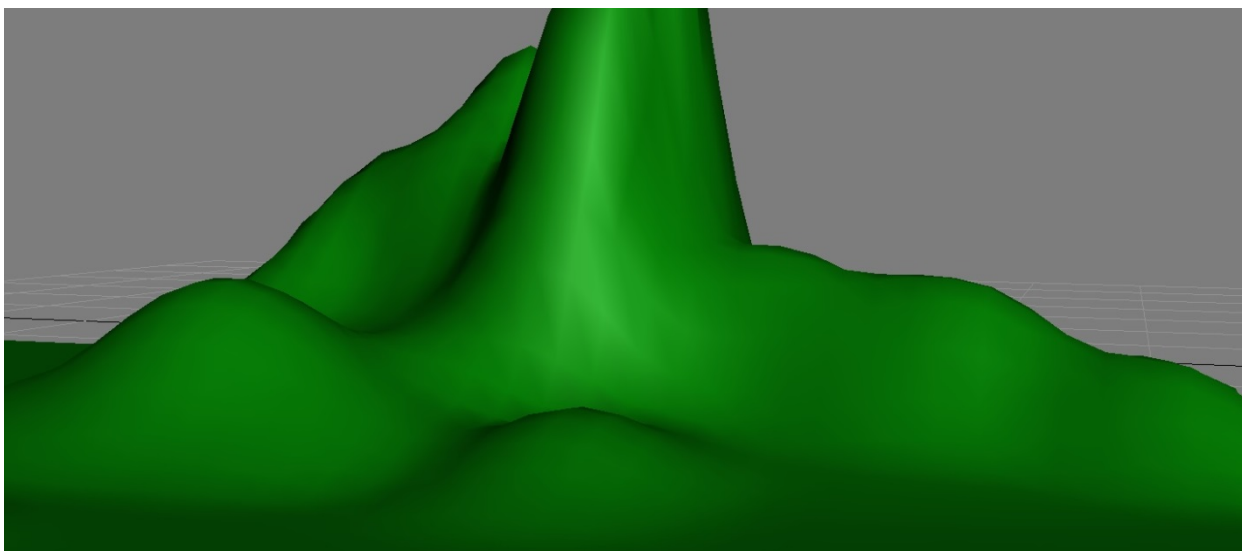


Рисунок 5.6 – Зона периодических локальных максимумов зависимости содержания селенида олова в твердом растворе $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ от исходной концентрации солей металлов в реакционной смеси

В остальных областях исходного концентрационного диапазона, согласно результатам компьютерного моделирования, образование твердых растворов не происходит.

Исследование возможности образования твердых растворов замещения $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ при использовании в реакционной смеси концентраций солей металлов, превосходящих выбранные нами ранее пределы, дало неоднозначно интерпретируемые результаты и требует дополнительной проработки.

5.5. Контроль адекватности данных компьютерного моделирования состава твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$

Для проверки адекватности построенной модели была проведена серия натуральных экспериментов с использованием следующих составов реакционной смеси: $[(\text{NH}_2)_2\text{CSe}] = 0.05$, $[\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.35$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.25$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.05$, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = (0.04, 0.05)$; $[\text{SnCl}_2] = 0.01 - 0.10$. Синтез проводился при температуре 333°K в течение 60 минут.

Результаты гентгеноструктурного анализа синтезированных образцов, отражающие вхождение замещающего компонента в структуру селенида свинца, а также результаты вычлительного эксперимента приведены в таблице 5.3. Видимые на рисунке 5.5 (с выбранного угла обзора) значения вхождения замещающего компонента приведенные в таблице, отмечены точками.

Таблица 5.3 – Содержание SnSe в твердом растворе $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$, полученном при проведении серии контрольных экспериментов.

[SnCl ₂]	Содержание SnSe в твердом растворе, мол. %	
	данные моделирования	данные рентген
$C_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 0.04$ моль/л		
0.02	6.51	6.19
0.04	5.3	4.95
0.06	2.98	2.47
$C_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 0.05$ моль/л		
0.02	7.87	8.16
0.04	5.96	5.83
0.06	9.58	9.32
0.08	8.44	9.32

На рисунке 5.7 представлены зависимости содержания селенида олова в пленке $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ от концентрации SnCl₂ при начальных концентрациях Pb(CH₃COO)₂ в реакторе 0.04 и 0.05 моль/л.

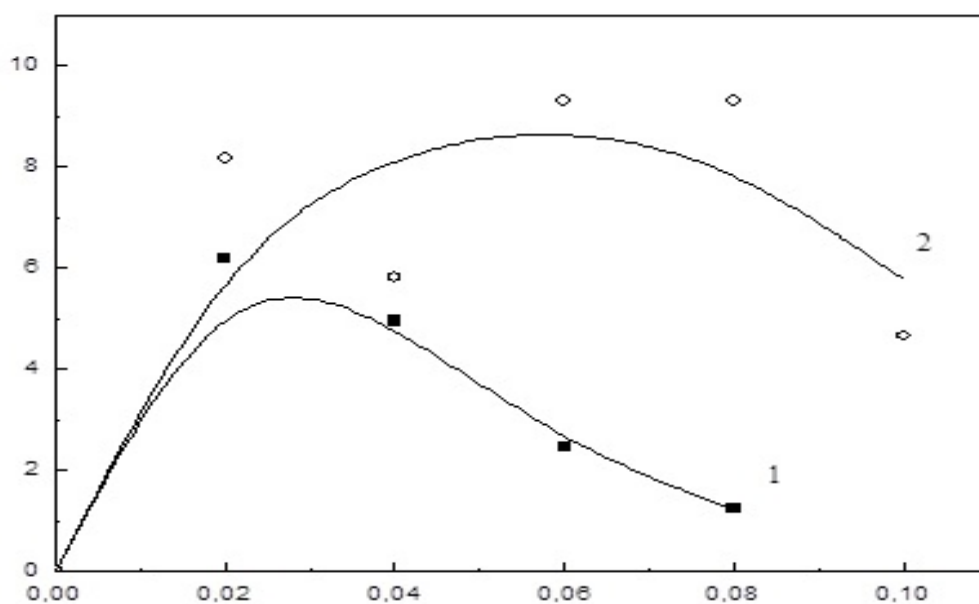


Рисунок 5.7 – Содержание SnSe в ТРЗ $Sn_xPb_{1-x}Se$ в зависимости от начальной концентрации $Pb(CH_3COO)_2$, моль/л: 0.04 (1), 0.05 (2)

При концентрации $[Pb(CH_3COO)_2]=0.05$ моль/л были получены более богатые по SnSe пленки твердых растворов. С ростом содержания $SnCl_2$ в рецептуре смеси сначала происходит увеличение, а затем снижение доли селенида олова в составе $Sn_xPb_{1-x}Se$. Максимальное экспериментально установленное содержание SnSe в составе ТРЗ, достигающее 9.3 мол.%, имеет место при $[Pb(CH_3COO)_2]=0.05$ моль/л и 0.06 моль/л $SnCl_2$ в реакторе. Для аналогичных условий, компьютерное моделирование дает достаточно хорошо согласующуюся с экспериментом концентрацию SnSe в составе ТРЗ: 9.58 мол.%, что видно из рисунка 5.5.

Для наглядной оценки адекватности предложенной модели, а также ее преимущества в сравнении с использованием формально-кинетического уравнения 5.14 для прогнозирования состава пересыщенного твердого раствора. в таблице 5.4 приведены данные отклонения результатов двух видов расчетных методов от фактических значений.

Таблица 5.4 – Определение ошибки двух предложенных расчетных методов

$[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]; [\text{SnCl}_2]$	$\Delta\text{ФКУ}$, мол.%	$\Delta\text{Моделирование}$, мол.%
[0.04]; [0.02]	5.02	0.32
[0.04]; [0.04]	1.64	0.35
[0.04]; [0.06]	2.42	0.51
[0.05]; [0.02]	6.06	0.29
[0.05]; [0.04]	1.72	0.13
[0.05]; [0.06]	3.28	0.26
[0.05]; [0.08]	1.43	0.88
Среднее:	3.08	0.39

Сопоставление представленных выше данных доказывает явное преимущество комплексной модели в оценке состава получаемого твердого раствора над зависимостями, построенными на основании только лишь соотношения скоростей осаждения индивидуальных селенидов металлов. Разница в ошибке определения состава достигает девяти раз.

Превышение расчетной концентрации над данными экспериментального исследования объясняется отсутствием учета протекающих структурных изменений в получаемой твердой фазе после ее образования на подложке. Согласно теории вторичной структуры кристаллов, применительно к пересыщенным метастабильным соединениям, чем и является получаемый нами материал, непосредственно после осаждения на подложке происходит выталкивание излишков замещающего компонента из структуры твердого раствора до достижения очередной точки энергетического равновесия системы. Данная гипотеза подтверждается наличием глобулей индивидуального селенида олова, которые хорошо видны на микрофотографиях.

На рентгенограммах пленок (рисунок 5.8) при анализе рефлексов отражения выявлена только кристаллическая фаза кубической структуры типа NaCl, соответствующая селениду свинца. Не было обнаружено рефлексов, принадлежащих другим соединениям. Смещение

зарегистрированных рефлексов в область дальних углов подтверждает формирование в процессе гидрохимического соосаждения селенидов свинца и олова твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$.

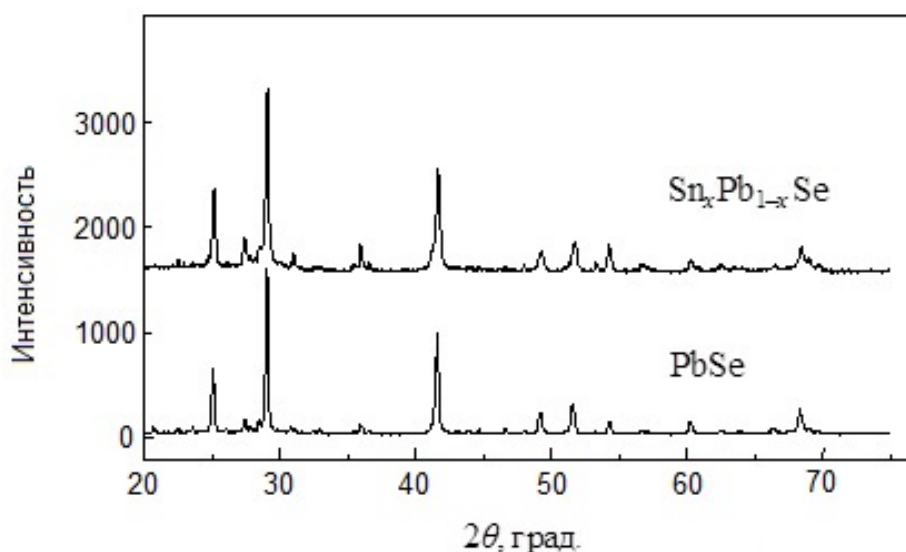


Рисунок 5.8 – Рентгенограммы гидрохимически осажденной твердой фазы селенида свинца и контрольного совместно осажденного твердого раствора $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$

Микрофотографии контрольных образцов также наглядно демонстрируют изменение морфологии и структуры получаемых материалов. Изображения пленок твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ с увеличением в 100000 раз представлены на рисунке 5.9.

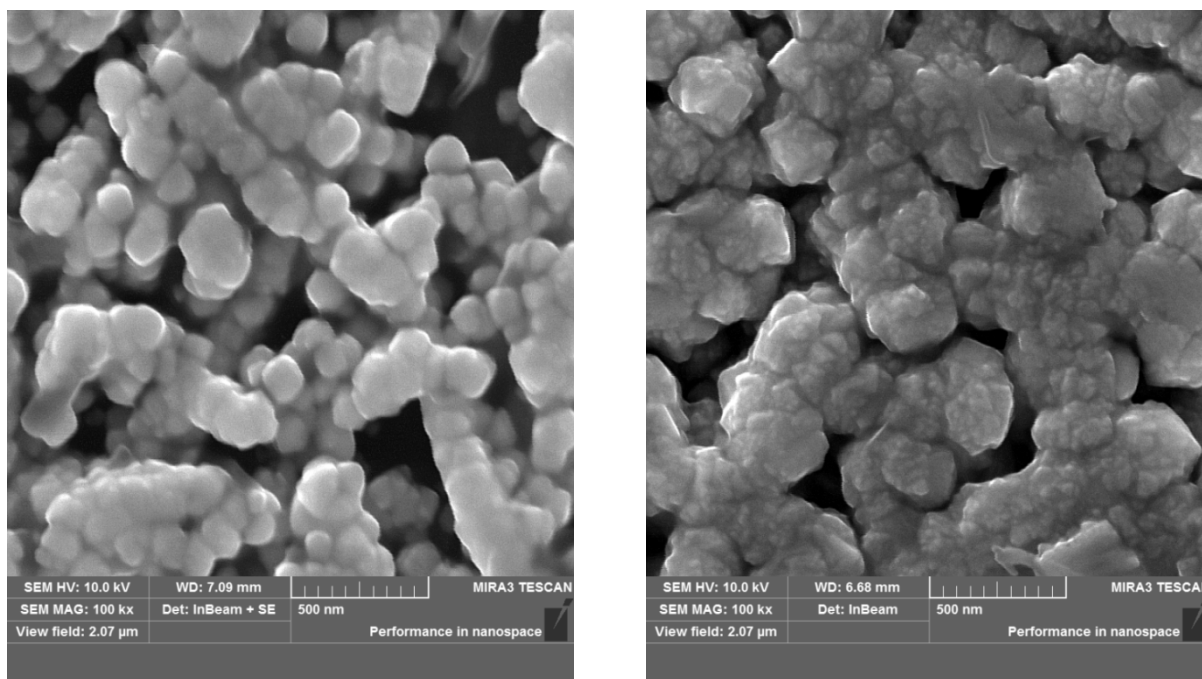


Рисунок 5.9 – Микроэлектронные фотографии контрольных образцов

5.6. Статистическая оценка результатов компьютерного моделирования в системе PbSe – SnSe

Оценка воздействия случайных величин и псевдо хаотических процессов, заложенных в имитационную модель процесса образования и агрегативного роста твердой фазы, на воспроизводимость результатов была рассчитана при помощи выборочного стандартного отклонения. Для исследуемой селенидной системы, при одних и тех же начальных условиях был многократно проведен вычислительный эксперимент. Начальные условия выбраны таким образом, чтобы концентрация замещающего компонента в синтезируемом твердом растворе была на 30% ниже абсолютного рассчитанного максимума, а именно: $[(\text{NH}_2)_2\text{Cse}] = 0.04$, $[\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.3$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.03$, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.04$; $[\text{SnCl}_2] = 0.08$.

Данные статистической оценки результатов приведены в таблице 5.5. Распределение относительного стандартного отклонения для результатов моделирования приведено на рисунке 5.10.

Таблица 5.5 – Статистическая оценка влияния случайных процессов на результаты вычислительного эксперимента

Система	Количество экспериментов	Выборочное стандартное отклонение (мол.%)	Относительное стандартное отклонение (%)
PbSe – SnSe	500	0.062	0.87

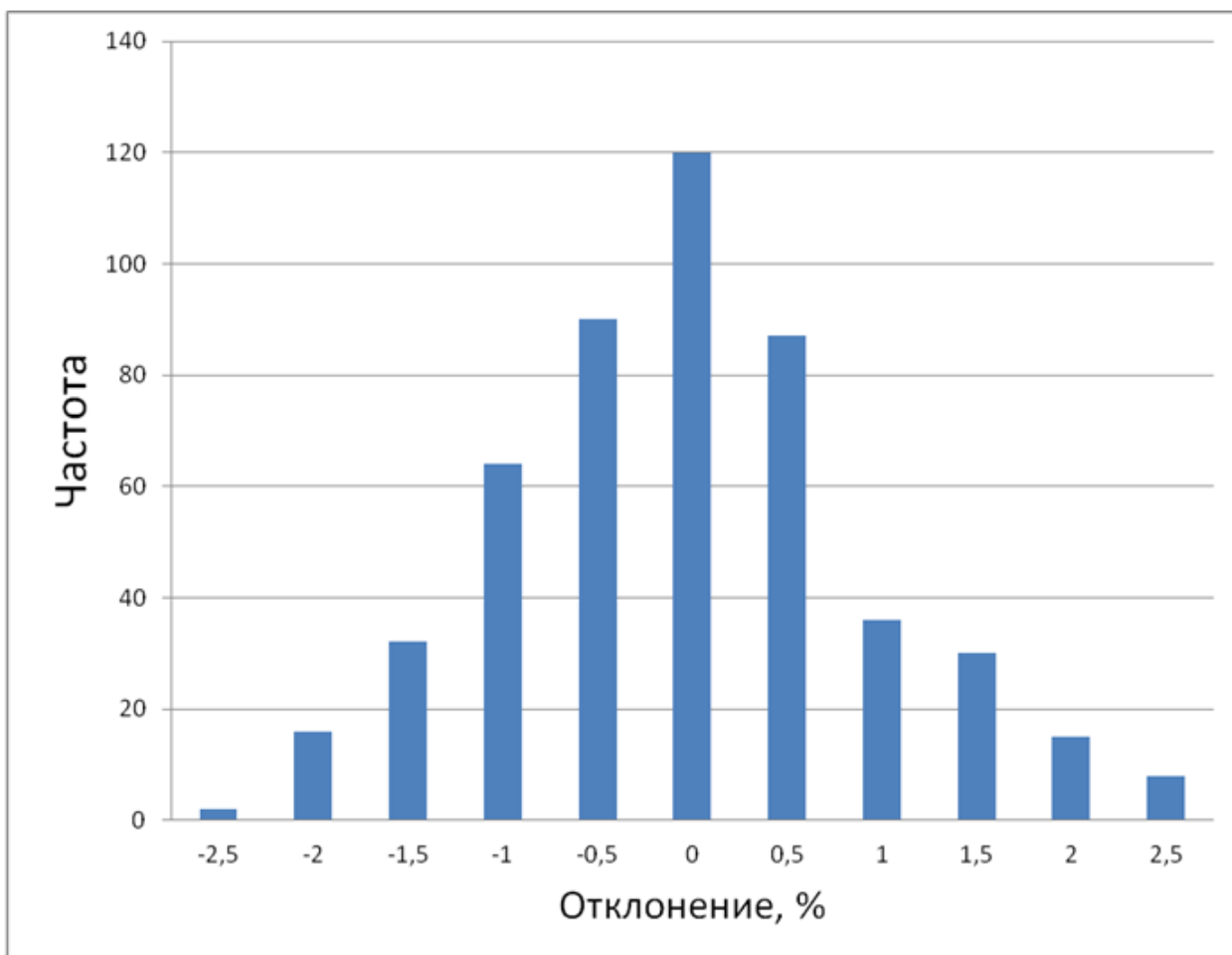


Рисунок 5.10 – Распределение относительного стандартного отклонения результатов повторного моделирования процесса гидрохимического синтеза в системе PbSe – SnSe на основе предложенной модели агрегативного роста

Выводы по главе 5

Проведено компьютерное моделирование процесса совместного гидрохимического осаждения селенидов свинца и олова(II) для выбора потенциальных условий целенаправленного синтеза твердых растворов замещения со стороны селенида свинца $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$. Установлены потенциальные области образования твердого раствора с максимальным содержанием SnSe до 10.8 мол.%. Полученные результаты хорошо согласуются с данными экспериментальных исследований по синтезу пленок $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$.

Разработанный программный продукт, реализованный как надстройка для VASP с заложенной моделью агрегативного образования и роста может использоваться для поиска условий синтеза пленок твердых растворов замещения других халькогенидов металлов требуемого состава.

ОБЩИЕ 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%.

Дальнейшим развитием рассматриваемой темы является применение предложенного двух стадийного комплексного подхода к моделированию процесса получения твердых растворов замещения методом ионообменного синтеза. Одним из путей повышения точности расчет является учет процессов, протекающих на границе раздела фаз «подложка – реакционная смесь».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Sun, G.** Performance of the Vienna ab-initio simulation package (VASP) on chemical applications. / G. Sun, J. Kürti. P. Rajczy, M. Kertesz, J. Hafner, and G. Kresse. // THEOCHEM – J.Molec. Struct. – 2003. – V. 624. – P. 37–45.
2. **Kresse, G.** Complex surface reconstructions solved by ab initio molecular dynamics. / G. Kresse, W.Bergermayer, R. Podloucky, E. Lundgren, R. Koller, M. Schmid, and P. Varga. // Appl. Phys. A. – 2003. – V. 76. – P. 701-710.
3. **Brodsky, M.H.** Surface Transport Phenomena in PbSe Epitaxial Films / M.H. Brodsky, J.N. Zemel // Phys. Rev. – 1967. – V. 18. – P. 1009–1011.
4. **Семилетов, С.А.** Получение, структура и некоторые свойства монокристаллических пленок селенида свинца / С.А. Семилетов, И.П. Воронина // ДАН СССР. – 1963. – Т. 152. – № 6. – С. 1350–1353.
5. **Воронина, И.П.** Электрические свойства монокристалльных (эпитаксиальных) пленок PbSe / И.П. Воронина, С.А. Семилетов // Физика твердого тела. – 1964. – Т. 6. – № 5. – С. 1540–1541.
6. **Egerton, R.F.** Epitaxial films of PbTe, PbSe and PbS grown on mica substrates / R.F. Egerton, C. Juhasz // Br. J. Appl. Phys. – 1967. – V. 18. – P. 1009–1011.
7. **Muñoz, A.** PbSe photodetectors arrays for IR sensors / A. Muñoz, J. Meléndez, M.C. Torquemada, M.T. Rodrigo, J. Cebrián, A.J. de Castro, J. Meneses, M. Ugarte, F. López, G. Vergara, J.L. Hernández, J.M. Martín, L. Adell, M.T. Montojo // Thin Solid Films. – 1998. – V. 317. – No. 1–2. – P. 425–428.
8. **Боченков, В.Е.** Наноматериалы для сенсоров // Боченков В.Е., Сергеев Г.Б. Успехи химии. 2007. Т. 76, № 11. С. 1084-1093.
9. **Маскаева, Л.Н.** Получение твердых растворов замещения $Pb_{1-x}Cu_xS_{1-\delta}$ осаждением из водных растворов / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, П.Н. Иванов // Изв. РАН. Неорган. материалы. – 2002. – Т. 38. – № 9. – С. 1037–1040.
10. **Маскаева, Л.Н.** Гидрохимический синтез и свойства пересыщенных твердых растворов замещения $Ag_xPb_{1-x}S$ / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Т.В. Виноградова, А.А. Ремпель, А.И. Гусев // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2003. – № 9. – С. 35–42.
11. **Маскаева, Л.Н.** Пленки, содержащие пересыщенные по цинку твердые растворы замещения $Zn_xPb_{1-x}S$: синтез, структура и свойства / Л.Н.

- Маскаева, В.Ф. Марков, А.И. Гусев // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2004. – № 2. – С. 100–109.
12. **Новикова, С.И.** Исследование теплового расширения халькогенидов свинца / С.И. Новикова, Н.Х. Абрикосов // Физика твердого тела. – 1963. – Т. 5. – № 7. – С. 1913–1916.
 13. **Poh, K.J.** The structure and growth of epitaxial PbSe films / K.J. Poh, J.C. Anderson // Thin Solid Films. – 1969. – V. 3. – No. 2. – P. 139–156.
 14. **Datta, S.K.** On the mechanism of photoconductivity in polycrystalline lead selenide films / S.K. Datta, A.K. Chaudhuri // Semicond. Sci. Technol. – 1989. – V. 4. – P. 376–381.
 15. **Лундин, А.Б.** К вопросу о механизме химического осаждения тонких пленок селенида свинца / А.Б. Лундин, Г.А. Китаев // Неорг. материалы. – 1965. – Т. 1. – № 12. – С. 2102–2106.
 16. **Китаев, Г.А.** Химический способ осаждения тонких пленок селенида свинца / Г.А. Китаев, А.Б. Лундин, С.Г. Мокрушин // Изв. высш. уч. завед. СССР. Химия и химическая технология. – 1966. – Т. 9. – № 4. – С. 574–576.
 17. **Марков В.Ф.** Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. / Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. // Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 218 с.
 18. **Марков В.Ф.** Особенности формирования пленок сульфидов металлов из водных растворов / Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.24. – №2. – С.51-59.
 19. **Марков, В.Ф.** Физико-химические закономерности направленного химического синтеза пленок халькогенидов металлов и их твердых растворов осаждением из водных сред: дисс. ... д-ра хим. наук / В.Ф. Марков. – Екатеринбург, 1998. – 367 с.
 20. **Китаев, Г.А.** Синтез и исследование пленок твердых растворов $Cd_{1-x}Pb_xS$ различного состава / Г.А. Китаев, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева Л.Е. Васюнина, И.В. Шилова // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 248–250.
 21. **Kumar, S.** Studies on thin films of lead chalcogenides / S. Kumar, Z.H. Khan, M.A. Majeed Khan, M. Husain // Current Applied Physics. – 2005. – V. 5. – P. 561–566.
 22. **Чопра, К.** Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас // М.: Мир, 1986. 435 с.
 23. **Марков, В.Ф.** К расчету граничных условий осаждения сульфидов металлов тиомочевинной / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов // Химия и химическая технология. 2006. С. 55-65.

24. **Markov, V.F.** Kinetics of chemical deposition of PbS in the presence of ammonium halides: microstructure and electrical properties of films. / Markov V.F., Maskaeva L.N., Kitaev G.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2000. - Т. 73. - № 8. - P. 1328-1331.
25. **Makurin Yu.N.** Calculation of the relative activation energies for reactions forming metal sulfides. / Makurin Yu.N., Dvoinin V.I., Kitaev G.A. // Theoretical and Experimental Chemistry. - 1977. - Т. 12. - № 2. - P. 213–215.
26. **Миролюбов, В.Р.** Структура пленок PbS, полученных осаждением из раствора. / Миролюбов, В.Р., Китаев, Г.А., Двоинин, В.И. // Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10. – № 10. – С. 1761–1764.
27. **Маскаева, Л.Н.** Гидрохимический синтез, структура и свойства пленок пересыщенных твердых растворов замещения $Me_xPb_{1-x}S$ (Me–Zn, Cd, Cu, Ag). Дисс. д-ра хим. наук. Екатеринбург, 2004. 386 с.
28. **Инденбаум, Г. В.** Химический Энциклопедический Словарь» / Инденбаум, Г. В. // М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
29. **Чичагов, А.В.** Параметры ячеек твердых растворов. / Чичагов А.В., Сипавина Л.В. // М.: Наука, 1982. – 171 с.
30. **Дерягин, Б.В.** Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. // М.: Наука, 1986. – 206 с.
31. **Марков, В.Ф.** Способ получения полупроводникового материала для селективного детектора оксидов азота / В.Ф. Марков и [др.]; УПИ. Пат. 2143677 Рос.Федерация, заявл. 11.11.97; опубл. 27.12.1999. Бюл. № 3. 3 с.
32. **Hankare, P.P.** Synthesis and characterization of chemically deposited lead selenide thin films / P.P. Hankare, D. Delekar, V.M. Bhuse, K.M. Garadkar, S.D. Sabane, L.V. Gavali // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 82. – P. 505–508.
33. **Урусов, В.С.** Твердые растворы в мире минералов / В.С. Урусов. – Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 54–60.
34. **Урусов, В.С.** Теоретическая кристаллохимия. / Урусов, В.С. //М.:МГУ, 1987. – 272 с.
35. **Зуев, В.В.** Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов. / Зуев, В.В., Поцелуева Л.Н. // Санкт-Петербург: Альфапол, 2006. – 204 с.
36. **Киркинский, В.А.** Ассиметрия кривых распада твердых растворов в связи с вопросом о пределе изоморфного вхождения элементов примесей в минералы / Киркинский В.А. // М.: Геохимия. – 1964. –№1. – С. 42–50.

37. **Урусов, В.С.** Теория изоморфной смесимости. / Урусов, В.С. // М.: Наука, 1977. – 251 с.
38. **Смолуховский, М.** Опыт математической теории кинетики коагуляции коллоидных растворов. Коагуляция коллоидов. / Смолуховский, М. // М: ОНТИ: – 1936. – С. 7–39.
39. **Волощук, В.М.** Кинетическая теория коагуляции. / Волощук, В.М. // Ленинград: Гидрометеиздат. – 1984. – 286 с.
40. **Смолуховский, М.** Границы справедливости второго начала термодинамики. / Смолуховский, М. // УФН. – 1967. – Т. 93.
41. **Иванов, И.** Платиканов, Д. Коллоиды. / Иванов, И, Платиканов, Д. // Ленинград: Химия. – 1975. – 152 с.
42. **Smoluchowski, M.** Phys. Zeitz. – 1916. – V. XVII.
43. **Eu, B. C.** Generalized Thermodynamics: The Thermodynamics of Irreversible Processes and Generalized Hydrodynamics. / Eu, B. C.// N.Y. e.a.: Kluwer Academic Publishers. – 2004. 344 p. (Fundamental Theories of Physics. Vol. 124).
44. **Guggenheim, E.A.** Thermodynamics: An Advanced Treatment for Chemists and Physicists. – 8th ed. / Guggenheim, E.A. // Amsterdam: North-Holland. – 1986. –V. XXIV. – 390 p.
45. **Jou, D.** Extended Irreversible Thermodynamics. – 4th ed. / Jou D., Casas-Vázquez J., Lebon G. // N. Y. –Dordrecht–Heidelberg–London: Springer. – 2010. – V. XVIII. – 483 p.
46. **Пригожин И.** Введение в термодинамику необратимых процессов / Пригожин И. // М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. – 160 с.
47. **Пригожин И.** Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / Пригожин И., Кондепуди Д. // М.: Мир, 2002. – 461 с.
48. **Ландау Л. Д.** Статистическая физика. Часть 1 / Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // М.: Физматлит. 2002. – Т. 5. – 616 с.
49. **Соболев С. Л.** Локально-неравновесные модели процессов переноса / Соболев С. Л. // Успехи физических наук. – 1997. – № 10. – С. 1095—1106.
50. **Стратонович Р.Л.** Нелинейная неравновесная термодинамика / Стратонович Р.Л. // М.: Наука, 1985. – 480 с.
51. **Зубарев Д. Н.** Статистическая механика неравновесных процессов. Том 2 / Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Рёпке Г. // М.: Физматлит, 2002. – 399 с.
52. **Müller, I.** Rational Extended Thermodynamics. 2nd ed. / Müller I., Ruggeri T. // N. Y.–Berlin–Heidelberg: Springer. – 1998. – V. XV. – P 396-412.

53. **Noll, W.** The Foundations of Mechanics and Thermodynamics: Selected Papers./ Noll, W. // Berlin–Heidelberg–New-York: Springer-Verlag. – 1974. – V. X. – P. 324-350.
54. **Веснин Ю.И.** Вторичная структура и свойства кристаллов / Веснин Ю.И. // Изд-во СО РАН: Новосибирск, 1997. – 44 с.
55. **Веснин Ю.И.** Химия в интересах устойчивого развития / Веснин Ю.И. // Институт неорганической химии СО РАН: Новосибирск, 2000. – Т. 8. – № 1-2. – 61 с.
56. **Багдасаров Х.С.** Современная кристаллография. Образование кристаллов. / Багдасаров Х.С., Гиваргизов Е.И., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лабочев А.Н., Чернов А.А. // М.: Наука, 1980. – 401 с.
57. **Zhang, L.** Ab initio prediction of super conductivity in molecular metallic hydrogen under high pressure / Zhang L., Niu Y., Li Q. et al. // Solid State Commune. – 2007. – V. 141. – P. 610–614.
58. **Mattioli, G.** Theoretical design of coupled organic-inorganic systems / Mattioli G., Filippone F., Giannozzi P. et al // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 101. – Art. 126805.
59. **Feng, H.-J.** First-principles prediction of existence of magnetism and ferroelectricity in rhombohedral $\text{Bi}_2\text{FeTiO}_6$ / Feng H.-J., Liu F.-M. // Phys. Lett. A. – 2008. – V. 372. – P. 1904–1909.
60. **Zhang, L.** First- principles study of the pressure-induced rutile CaCl_2 phase transition in MgF_2 / Zhang L., Wang Y., Cui T. et al. // Solid State Commune. – 2008. – V. 145. – P. 283–287.
61. **An, J.** Ab initio phonon dispersions for PbTe / An J., Subedi A., Singh D.J. // Solid State Commune. – 2008. – V. 148. – P. 417–419
62. **Liu, J.B.** Possible metastable states in the Ni-W system predicted by ab initio calculations. / J.B. Liu, G.W. Yang, B.X. Liu, G. Kresse, and J. Hafner. // Phys. Rev. – 2000. – V. 62.
63. **De Leeuw, N.H.** Density Functional Theory Calculations of Adsorption of Water at Calcium Oxide and Calcium Fluorite Surfaces. / N.H. de Leeuw, J.A. Purton, S.C. Parker, G.W. Watson, and G. Kresse. // Surface Science. – 2000. – V.452. – P. 9-19.
64. **Liem, S.Y.** Dissociation pathways of oxygen on copper (110) surface: a first principles study. / S.Y. Liem, J.H.R. Clarke, and G. Kresse. // Comput. Mat. – 2000. – V. 17, – P. 133-140.
65. **Lindbaum, A.** Structural stability of LaCu and YCu studied by high pressure x-ray diffraction and ab-initio total energy calculations. / A. Lindbaum, S. Heathman, G. Kresse, M. Rotter, E. Gratz, A. Schneidewind,

- G. Behr, K. Liftin, T Le Biham, and P. Svoboda. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2000. – V. 12.
66. **Stadler, R.** First-principles molecular dynamics of liquid selenium close to the critical point. / R. Stadler, G. Kresse, and M.J. Gillan // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1999. – V. 11.
 67. **Kresse, G.** Ab initio molecular dynamics: recent progresses and limitations. / G. Kresse. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2002. – V. 312-314. – P. 52-59.
 68. Vienna Ab initio Simulation Package - <https://www.vasp.at>
 69. **Jones, R.O.** The density functional formalism, its applications and prospects. / Jones R.O., Gunnarsson O.P. // *Rev. Mod. Phys.* – 1989. – V. 61:3. – P. 689–740.
 70. **Kohn, W.** Density Functional Theory of Electronic Structure. / Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 100. – P 12974–12980.
 71. **Nagy, A.** Density functional theory and application to atoms and molecules / Nagy A. // *Phys. Rep.* – 1998. – V. 298. – P. 1–79.
 72. **Kohn, W.** Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functional. / Kohn W. // *Rev. Mod. Phys.*, – 1999. – V. 71:5. – P. 1253–1266.
 73. **Кафаров, В.В.** Методы кибернетики в химии и химической технологии. / Кафаров, В.В.// М.: Химия, 1988. – 489с.
 74. **Кафаров, В.В.** Математическое моделирование основных процессов химических производств. / Кафаров, В.В., Глебов, М.В. // М.; Высш. шк., 1991. – 400с.
 75. **Paier, J.** Why does the B3LYP HF/DFT hybrid functional fail for metals? / J. Paier, M. Marsman, and G. Kresse. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 127, 024103.
 76. **Fishman, G.** Monte Carlo. Concepts, Algorithms, and Application. / Fishman, G. // Springer. – 1996. – 196 p.
 77. **Rietveld, H.M.** A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures» / H.M.Rietveld // *J. Appl. Cryst.* (1969) No. 2. – P. 65-71.
 78. **Marsman, M.** The relaxed core PAW method. / M. Marsman and G. Kresse. // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. 104101-1-12.
 79. **Marsman, M.** Hybrid functionals applied to extended systems. / M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, G. Kresse. // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2008. – V. 20, 064201.
 80. **Schoiswohl, J.** Thermodynamically Controlled Self-Assembly of Two-Dimensional Oxide Nanostructures./ J. Schoiswohl, S. Surnev, M. Sock, M.G. Ramsey, G. Kresse, and F.P. Netzer. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 5546-5549.

81. **Марч, Н.** Теория неоднородного электронного газа / Марч Н., Кон В., Вашишта П., Лундквист С., Уильяме А., Барт У., Лэнг Н. // М.: Мир, 1987. – 400 с.
82. **Nalewajski, R. F.** Topics in Current Chemistry: Density Functional Theory. V. I. Functionals and Effective Potentials. / Nalewajski R. F. // Springer, Berlin–Heidelberg, 1996. – 224 pp.
83. **Engel, E.** Topics in Current Chemistry: Density Functional Theory, v. II, Relativistic and Time Dependent Extensions. / E. Engel, R. M. Dreizler, Prof. R. F. Nalewajski. // Springer, Berlin–Heidelberg, 1996. – 209 pp.
84. **Joubert, D.** Density Functional Theory, Lecture Notes in Physics. / Joubert, D. // Springer, N.Y., 1983. – 301 pp.
85. **Joubert, D.** Density Functionals: Theory and Applications, Lecture Notes in Physics. / Joubert, D. // Springer, N.Y., 1998. – 194 pp.
86. **Seifert-Lorenz, K.** Atomic networks and clustering in liquid Te and K-Te alloys. / K. Seifert-Lorenz, G. Kresse, and J. Hafner. // J. Non-Cryst. Solids – 2001. – P. 193-198.
87. **Lundgren, E.** A two-dimensional oxide on Pd(111)./ E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein, M. Borg, J.N. Andersen, M. De Santis, Y. Gauthier, C. Konvicka, M. Schmid, and P. Varga. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V.88.
88. **Surnev, S.** Reversible dynamic behavior in catalyst systems: Oscillations of structure and morphology. / S. Surnev, J. Schoiswohl, G. Kresse, M.G. Ramsey, F.P. Netzer. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. 246101/1-4.
89. **Rohrbach, A.** Electronic correlation effects in transition metal sulfides. / A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse J. // Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V. 15. – P. 979-96.
90. **Paier, J.** CuZnSnS as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study. / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, and G. Kresse. // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79.
91. **Kohn, W.** Self-consistent equations including exchange and correlation / Kohn W., Sham L. // Phys. Rev. – 1965. – V. 140, No 4A. – P. 1133–1138.
92. **Perdew, J.P.** Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / Perdew J.P., Zunger A. // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23. – № 10. – P. 5048–5079.
93. **Шелимова Л. Е.** Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). / Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. // М.: Наука, 1991. – 368 с.

94. **Земсков, В.С.** Твердые растворы в полупроводниковых системах. Справочник / В.С. Земсков, В.Б. Лазарев, Н.Х. Абоикосов // М.: Наука, 1967.
95. **Кнунянц, И.Л.** Краткая химическая энциклопедия: в 3-х т. / И.Л. Кнунянц // М. : Советская энциклопедия, 1988. Т. 3. 678 с.
96. **Васильев, Р.Б.** Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров / Р.Б. Васильев и [др.] // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 10. С. 1019-1038.
97. **Barsan, N.** Metal oxidebased gas sensor research: How to? / Barsan N., Koziej D., Weimar U. // Sens. Actuators B. 2007. V. 121. P. 18-35.
98. **Бутурлин, А.И.** Датчики для контроля содержания примесей в атмосфере / А.И. Бутурлин и [др.] // Зарубежн. электрон. техника. 1983. № 2. С. 95-112.
99. **Марков, В.Ф.** Определение оксидов азота полупроводниковыми газовыми сенсорами / Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Степановских Е.И. //Аналитика и контроль. 2000. № 5. С. 462-465.
100. **Марков, В.Ф.** Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца / Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Ж. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 8. С. 846-850.
101. **Волькенштейн, Ф.Ф.** Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. / Волькенштейн Ф.Ф. // М.: Наука, 1987. 345 с.
102. **Виноградова, Т.В.** Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов свинца, серебра и твердых растворов замещения на их основе для создания датчиков экологического контроля. Дисс. к-та хим. наук. Екатеринбург, 2005. 209 с.
103. **Макаров, Е.С.** Изоморфизм атомов в кристаллах. / Макаров Е.С. // М.: Атомиздат, 1973. – 288 с.
104. **Clark, A.H.** Hawleyite from Mina Coquimbana (Cerro Blanco) Atacama Province. / Clark A.H., Sillitoe R.H. // Neues Jb. Miner. Mh. – 1971. –№5. – P. 205-210.
105. **Craig J.R.** Phase relations and mineral assemblages in the copper-lead-sulfur system / Craig J.R., Kullerud G. // Amer. Miner. – 1968. – V.53. – №1-2. – P. 145–161.
106. **Huang, L.** Interfacial diffusion of metal atoms during air annealing of chemically deposited ZnS–CuS and PbS–CuS thin films. / Huang L., Nair P.K., Nair M.T.S.et.al. // J. Electrochem. Soc. – 1994. – V.141. – P. 2536.

107. **Гусев А.И.** Рентгеновское исследование наноструктуры распадающихся твердых растворов $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$ / Гусев А.И., Ремпель С.В. // Неорган. материалы. – 2003. – Т.39. – №1. – С. 49-53.
108. **Карапетьянц, М.Х.** Общая и неорганическая химия. / Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. // М.:Химия, 1994. – 592 с.
109. **Казинец М.М.** О структуре некоторых фаз системы Cu–S / Казинец М.М. // М: Кристаллография, 1969. – Т.14. – В.4. – С. 704-706.
110. **Третьякова, Н.А.** Формирование пленок селенидов металлов химическим осаждением / Н.А. Третьякова // Научные труды II отчетной конференции молодых ученых УГТУ-УПИ. Сборник тезисов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. С. 138–139.
111. **Markov V.F.** Hydrochemical synthesis, structure, semiconductor properties of films of substitutional $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ solid solutions / Markov V.F., Tretyakova N.A., Maskaeva L.N., Bakanov V.M., Mukhamedzyanov H.N. // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – P. 5227–5231.
112. **Смирнова, З.И.** Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 5. Синтез тонких пленок твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ионообменным замещением. / Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Марков В.Ф. // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 21. – № 7. – С. 29–36.
113. **Новоселова, А.В.** Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / А.В. Новоселова // М. : Наука, 1979. 339 с.
114. **Штанов, В.И.** Исследование системы PbSe–SnSe / В.И. Штанов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10. – № 2. – С. 224–227.
115. **Прокофьева, Л.В.** Легирующий эффект олова в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ и $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Se}$ / Л.В. Прокофьева, М.Н.Виноградова, С.В. Зарубко // Физика и техника полупроводников. – 1980. – Т. 14. – Вып. 11. – С. 2201–2204.
116. **Лурье, Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. / Лурье Ю.Ю. // М.: Химия, 1989. – 448 с.
117. **Lach-hab, M.** Electronic structure calculations of lead chalcogenides PbS, PbSe, PbTe / M. Lach-hab, D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2002. – V. 63. – P. 833–841.