УДК 546.815

# Компьютерное моделирование процесса получения твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ гидрохимическим осаждением PbSe и SnSe

*А.Ю. Кирсанов, В.Ф. Марков, З.И. Смирнова, Л.Н. Маскаева*

***Разработана компьютерная модель процесса гидрохимического синтеза твердых растворов замещения в системе PbSe — SnSe путем совместного осаждения селенидов металлов. Показана возможность образования твердых растворов замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с содержанием SnSe до 13.8 мол.%. Результаты компьютерного моделирования по гидрохимическому синтезу пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ согласуются с данными экспериментальных исследований.***

PACS: 31.15.A-

*Ключевые слова:* компьютерное моделирование, гидрохимическое осаждение, селенид свинца, селенид олова, твердые растворы.

## Введение

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. Они лежат в основе приборов ночного видения и пожарных извещателей. Особое внимание привлекают квазибинарные соединения $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Их ключевой особенностью является уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора с увеличением содержания олова и расширение в связи с этим диапазона спектральной чувствительности в дальнюю область ИК-спектра. Это связано с инверсией валентной зоны и зоны проводимости при формировании общей структуры $Pb_{1-x}Sn_xSe$ на основе кристаллической решетки PbSe [1].

В системе PbSe–SnSe известно образование относительно широкого диапазона составов твердых растворов замещения как со стороны одного, так и другого селенида металла [2]. Это обусловлено достаточно благоприятными условиями изоморфного замещения, связанными, в первую очередь, с близостью ионных радиусов свинца и олова (II).

Одним из перспективных способов создания подобных материалов является «мягкохимический» метод гидрохимического осаждения [3, 4], основными преимуществами которого являются технологическая простота, экономичность и высокая производительность. Известно, что гидрохимическое осаждение, реализуемое при относительно низких температурах, обеспечивает к тому же получение твердых растворов более широкого диапазона составов, в т.ч. сильно пересыщенных метастабильных соединений [5]. Однако до сих пор актуальной остается проблема априорной оценки состава, структуры и функциональных свойств получаемых пленок при синтезе из различных реакционных смесей. Целенаправленный химический синтез твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ путем совместного осаждения индивидуальных селенидов свинца и олова (II) в настоящее время затруднен из-за отсутствия выявленных условий и закономерностей их образования.

Перспективным путем прогнозирования состава $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и решения задачи управляемого химического синтеза путем соосаждения PbSe и SnSe является компьютерное моделирование. Проведение компьютерного моделирования для прогнозирования составов твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ [6] и $Cu_xPb_{1-x}S$ [7] при их гидрохимическом осаждении показало относительно высокую сходимость полученных результатов с экспериментальными данными.

Целью настоящего исследование являлась разработка компьютерной модели процесса совместного гидрохимического осаждения селенидов свинца и олова (II) для выбора потенциальных условий целенаправленного синтеза твердых растворов замещения со стороны селенида свинца $Pb_{1-x}Sn_xSe$.

## Методика построения модели

Моделирование процесса формирования твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при соосаждении

**Кирсанов Алексей Юрьевич,** аспирант.
**Марков Вячеслав Филиппович**, зав. кафедрой.
**Смирнова Зинаида Игоревна**, аспирант.
**Маскаева Лариса Николаевна,** профессор.
Уральский федеральный университет.
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28.
E-mail: alexk_ft@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 15 января 2013 г.*

© Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., 2013

селенидов свинца и олова в работе носит имитационный характер. Модель образования твердых растворов при гидрохимическом осаждении базируется на механизме кластер─кластерной агрегации [8]. В его основе лежат процессы образования первичных кластеров в объеме реакционной смеси с последующим их агрегативным ростом. В качестве основополагающих принципов формирования твердой фазы были заложены основные положения теории быстрой коагуляции Смолуховского при вероятностном характере движения частиц, так как в основе синтеза халькогенидов металлов гидрохимическим осаждением лежит коллоидно─мицеллярная стадия образования первичных частиц.

Для оптимизации вычислительного процесса весь объем реакционной смеси был условно разделен на множество кубических «микрообъемов». Выравнивание концентраций реагентов в «микрообъемах» реакционной смеси обсчитывалось термодинамическими диффузионными потоками, расчет энтропии проводился при помощи уравнения Гиббса-Дюгема. Это дало возможность непрерывно контролировать составы «микрообъемов» и «активность» каждого из реагентов. Равноудаленные от подложки «микрообъемы» принимались идентичными по характеру протекающих в них процессов при условии отклонения контрольного вычисления не более, чем на 15 %.

Для расчета электронной структуры, устойчивости решеток (энергии связи) и энергий взаимодействия (обменного, дисперсионного и индукционного) в программу закладывался ряд приближений квантовой химии, необходимых для решения уравнения Шредингера, в частности, приближение Борна-Оппенгеймера, приближение Хартри, приближение МО ЛКАО (молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей). Вычисления производились только при предварительной инициализации программного продукта с новыми исходными данными и в последующем использовались их усредненные результаты.

Квантово-химические расчеты осуществлялись с использованием моделирующей программы собственной разработки из «первых принципов» (решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений). Концентрации, участвующих в синтезе реагентов и характеризующие их константы, задавались параметрами при инициализации расчетной программы.

Расчет выполнялся при помощи методов ab initio с использованием ряда упрощений. Основные упрощения, заложенные в моделирующий пакет, были следующими: валентное приближение, приближение локальной электронной плотности (LDA+U), замена решения многоэлектронной задачи на одноэлектронное (с эффективным локальным потенциалом), описание кинетической энергии движения электронов локальным приближением в формализме теории свободных электронов, метод самосогласованного поля. Расчет электронной структуры был основан на использовании теории функционала плотности (DFT), которая позволяет заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью.

Для проведения вычислительного эксперимента по определению электронной структуры твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в приемлемое время использовались также следующие приближения и расчетные методы: градиентная поправка (GGA); поправка на самодействие (SIC); метод оптимизированного эффективного потенциала; GW приближение (замена кулоновского потенциала в приближении Хартри─Фока на динамически рассеивающий потенциал, в свою очередь, обменно-корреляционный потенциал заменяется функцией Грина); полнопотенциальный метод линейных muffin-tin орбиталей (FP LMTO); метод псевдопотенциала.

В отличие от классического поэтапного расчета особенностью разработанного нами алгоритма моделирующего пакета является одновременный многопоточный контроль процессов, протекающих в различных «микрообъемах» реакционной смеси.

Необходимым условием вычисления в приемлемое время также является задание границ концентрационных диапазонов каждого из реагентов. Для их нахождения были определены условия совместного образования селенидов свинца и олова (II) в цитратной реакционной системе по методике, изложенной нами в [9] (рис. 1). Основным параметром, влияющим на содержание селенида олова в твердом растворе при гидрохимическом синтезе, является соотношение активных концентраций незакомплексованных ионов свинца и олова в реакционной смеси, способных к вступлению в реакцию образования селенидов металлов. 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 [10].

## Результаты и их обсуждение

Концентрационные диапазоны реагентов, при которых проводилось моделирование, моль/л: $[(NH_2)_2Cse] = 0.04$, $[Na_2C_6H_5O_7] = 0.3$, $[NH_4OH] =$

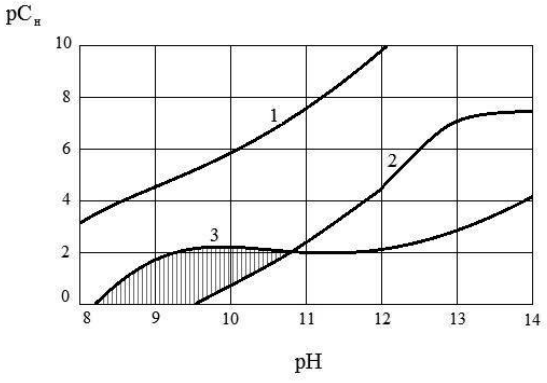


*Рис. 1. Условия совместного образования селенидов свинца (1, 2) и олова (3) в цитратной системе. Область, ограниченная 0,01 (1, 3) и 0,99 (2) долями превращений исходных солей, заштрихована. Концентрация $Na_3C_6H_5O_7$–0,4 моль/л.*

0.3, [$Na_2SO_3$] = 0.03, [Pb ($CH_3COO$) $_2$] = 0.01–0.2; [$SnCl_2$] = 0.01–0.3.

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 приведена на рис. 2.

Как и в системах PbS — CdS и PbS — CuS, геометрия полученной поверхности имеет сложный характер с наличием локальных максимумов. Максимальная концентрация селенида олова в твердом растворе составляет 13.8 мол.% и приходится на координаты [Pb ($CH_3COO$) $_2$] = 0.156; [$SnCl_2$] = 0.21 моль/л. Однозначно можно сделать вывод о существовании зон с благоприятными условиями для образования твердого раствора, которые соответствуют упоминаемым нами ранее каталитическим концентрациям. Они объясняются изменением условий осаждения замещающего компонента, приводящих к формированию собственной фазы селенидов металлов.

Для проверки адекватности построенной модели была проведена серия натурных экспериментов с использованием следующих составов реакционной смеси:

[($NH_2$) $_2$Cse] = 0.05, [$Na_2C_6H_5O_7$] = 0.35, [$NH_4OH$] = 0.25, [$Na_2SO_3$] = 0.05, [Pb ($CH_3COO$) $_2$] = (0.03, 0.04, 0.05); [$SnCl_2$] = 0.00–0.10.

На рис. 3 представлены зависимости содержания селенида олова в пленке $Pb_{1-x}Sn_xSe$ от концентрации хлорида олова при начальных концентрациях ацетата свинца в реакционной смеси, равных 0.04 и 0.05 моль/л.

Из рис. 3 видно, что при концентрации [Pb ($CH_3COO$)$_2$] = 0.05 моль/л были получены более богатые по SnSe пленки. Интересно, что при $C^{нач.}_{Pb(CH_3COO)_2}$ = 0.03 моль/л осадить пленки твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ не удалось. Зависимости, изображенные на рисунке, показывают, что увеличение концентрации олова в реакционной смеси приводит сначала к росту, а затем к уменьшению количества селенида олова в составе твердого раствора. При этом наибольшее содержание SnSe в составе твердого раствора при [Pb ($CH_3COO$) $_2$] = 0.05 моль/л, достигающее 9.3 мол.%, наблюдается при 0.06 моль/л соли олова в реакторе.

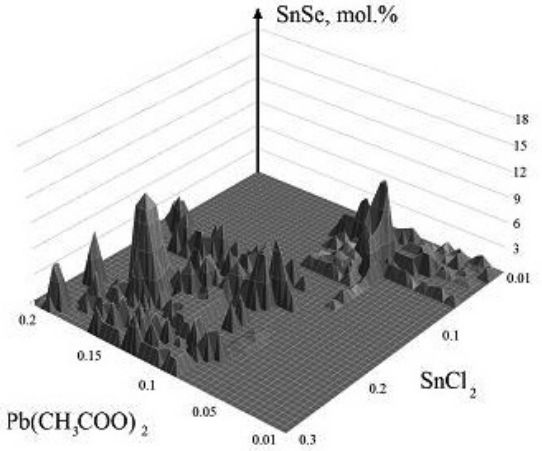


*Рис. 2. Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования: зависимость содержания селенида олова в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ от исходной концентрации солей металлов в реакционной смеси.*

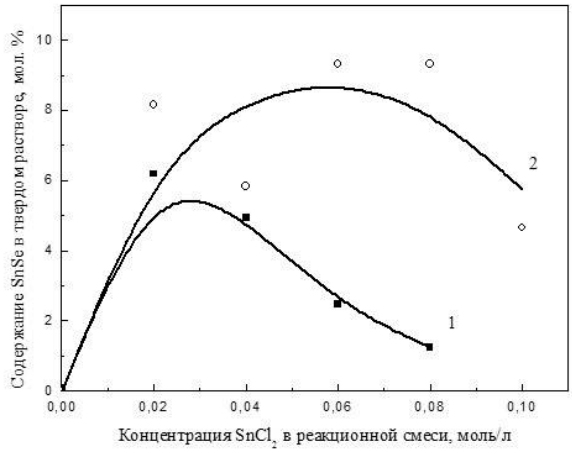


*Рис. 3. Зависимость содержания SnSe в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ от начальной концентрации Pb ($CH_3COO$) $_2$, моль/л: 0.04 (1), 0.05 (2).*

Необходимо отметить, что при аналогичных условиях начального синтеза, результаты компьютерного моделирования дают хорошо согласующиеся с экспериментом результаты. Так, по расчетным данным для [Pb $(CH_3COO)_2$; $SnCl_2$] = 0.05 и 0.06 моль/л содержание селенида свинца составляет 10.2 мол.%, что видно из рис. 2.

На рентгенограммах пленок при анализе рефлексов отражения была выявлена только одна кристаллическая фаза, идентифицированная как кубическая структура типа NaCl, соответствующая селениду свинца. Рефлексов, принадлежащих другим соединениям, установлено не было. Наблюдаемые рефлексы отражения смещены относительно рефлексов индивидуального селенида свинца в область дальних углов, что говорит о формировании в процессе совместного гидрохимического осаждения селенидов свинца и олова твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ путем замещения ионов свинца в решетке PbSe на меньшие по размеру ионы олова.

### Заключение

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 $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Установлены потенциальные области образования твердого раствора с максимальным содержанием SnSe до 13.8 мол.%. Полученные результаты хорошо согласуются с данными экспериментальных исследований по синтезу пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$.

Разработанная компьютерная модель может использоваться для выбора условий целенаправленного синтеза пленок твердых растворов замещения других халькогенидов металлов требуемого состава.

### Литература


1. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$.— М.: Наука. 1975
2. *Штанов В.И., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* // Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 2. С. 224.
3. *Markov V.F., Tretyakova N.A., Maskaeva L.N., Bakanov V.M., Muhamedzyanov H.N.* // Thin Solid Films. 2012. V. 520. Iss. 16. P. 5227.
4. *Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Марков В.Ф.* // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 21. № 7. С. 29.
5. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент.— Екатеринбург: УрО РАН, 2006
6. *Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* // ФПСМ. 2012. Т. 9. № 4/2. С. 634.
7. *Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* // Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. 2013. Т. 5. № 1. С. 35.
8. *Марков В. Ф., Маскаева Л. Н.* // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 24. № 2. С.42.
9. *Марков В. Ф., Маскаева Л. Н.* // Ж. физической химии. 2010. Т. 86. № 8. С.1421
10. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1989.


## Simulation of production supersatured solid solution $Pb_{1-x}Sn_xSe$ by hydrochemical co-precipitation of PbSe and SnSe


*A.Y. Kirsanov, V.F. Markov, Z.I. Smirnova, and L.N. Maskaeva*

Ural Federal University
28 Mira str. Ekaterinburg, 620002, Russia
E-mail: alexk_ft@mail.ru.



***In this paper author has elaborated a model which provides a process of supersaturated solid solution hydrochemical synthesis in the PbSe — SnSe system by co-precipitation of metal selenides. It was shown that probability of supersaturated solid solution formation $Pb_{1-x}Sn_xSe$ with SnSe content up to 13.8 mol.% is existing. The computed results of film hydrochemical synthesis $Pb_{1-x}Sn_xSe$ harmonize with experimental data.***



PACS: 31.15.A-
*Keywords:* computer simulating, hydrochemical co-precipitation, supersatured solid solution, lead selenide, tin selenide (II).

Bibliography — 10 references *Received January 15, 2013*