

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xPb_{1-x}S$ МОДЕЛИРОВАНИЕМ ПРОЦЕССА СООСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДОВ СВИНЦА И КАДМИЯ

А.Ю. Курсанов, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева

В работе исследована возможность интеркаляции тиодиацетат-анионов в структуру магний-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов методом соосаждения и методом анионного обмена. Методом рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии показано, что тиодиацетат-анионы внедряются в межслоевое пространство СДГ. Полученные материалы представляют интерес как сорбенты для ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: сульфид кадмия, сульфид свинца, гидрохимическое осаждение, компьютерное моделирование, твердый раствор.

Введение

Пленки твердых растворов замещения в системе $CdS-PbS$ востребованы в качестве фоточувствительных материалов для видимой и ИК областей спектра. Их используют в датчиках температурного контроля технологических процессов, спектрофотометрии, приборах экологического мониторинга, они перспективны в качестве преобразователей солнечного излучения [1].

Известно, что свинец и кадмий не обладают благоприятными возможностями изоморфной смесимости. Различия в ионных радиусах составляет около 24 %. Индивидуальные сульфиды этих элементов кристаллизуются в структурах различного типа: CdS формирует кубическую решетку сфалерита $B3$ (пр. гр. $F\bar{4}3m$), его высокотемпературная модификация – вюрцит $B4$ (пространственная группа $P6_3mc$); PbS имеет кубическую решетку типа $NaCl$ $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). В связи с этим сульфиды свинца и кадмия имеют ограниченную область взаимной растворимости и согласно равновесной фазовой диаграмме [2] при температурах ниже 373 К способны образовывать твердые растворы лишь с крайне незначительным содержанием сульфида кадмия (ниже 10^{-3} мол. %).

Значительно расширить диапазон составов твердых растворов замещения в системе $PbS-CdS$ со стороны сульфида свинца, в том числе с получением пересыщенных соединений, устойчивых при относительно низких температурах, позволяет использование гидрохимического метода осаждения [1].

Однако целенаправленный химический синтез твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ затруднен из-за отсутствия выявленных условий и закономерностей их образования. Перспективным путем прогнозирования состава твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, позволяющим сократить большой объем экспериментальных исследований и решить задачу их управляемого синтеза является компьютерное моделирование процесса совместного осаждения сульфидов свинца и кадмия.

Целью настоящего исследования являлось прогнозирование состава формируемых твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ путем компьютерного моделирования процесса совместного химического осаждения индивидуальных сульфидов CdS и PbS .

Методика построения модели

Моделирование процесса формирования твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ при соосаждении сульфидов свинца и кадмия в работе носит имитационный характер. В основу модели образования $Cd_xPb_{1-x}S$ при гидрохимическом осаждении положен механизм кластер-кластерной агрегации, предложенный нами ранее [3, 4], в основе которого лежат процессы образования первичных кластеров в объеме реакционной смеси с последующим их агрегативным ростом. Учитывая, что в основе гидрохимического синтеза пленок сульфидов металлов лежит коллоидно-мицеллярная стадия образования их первичных частиц [1], в качестве основополагающих принципов формирования твердой фазы были заложены основные положения теории быстрой коагуляции Смолуховского [5] при вероятностном характере движения 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 [6]. 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 (обменное, дисперсионное и индукционное) применялись приближения квантовой химии, необходимые для решения уравнения Шредингера, среди них 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 программы моделирования из «первых принципов» (решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений) VASP [7]. 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 приближений и 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 $Cd_xPb_{1-x}S$ 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.

В качестве основного параметра, влияющего на содержание сульфида кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$ при гидрохимическом синтезе, является соотношение активных концентраций солей металлов в реакционной смеси. Принималось, что реакционно-активными в системе будут только незакомплексованные ионы свинца и кадмия (Pb^{2+} , Cd^{2+}), способные к вступлению в реакцию образования сульфидов металлов PbS и CdS.

Моделирование формирования твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ проводилось из реакционной смеси, в которой лигандами для свинца выступали цитрат-ион $C_6H_7O_8^{-3}$ (0,3 моль/л), для кадмия – водный раствор аммиака NH_4OH (4,5 моль/л), а также гидроксид-ионы OH^- . В качестве халькогенизатора использовался тиокарбамид CSN_2H_4 (0,6 моль/л). Концентрации ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и хлорида кадмия $CdCl_2$ варьировались в пределах 0,00–0,10 и 0,00–0,15 моль/л, соответственно. Образование фазы твердого раствора замещения в реакционной системе можно представить следующим уравнением



Расчет концентраций ионных форм металлов (Pb^{2+} , Cd^{2+}) проведен внутренними средствами разработанной программы при помощи последовательной выборки поэлементного состава (атомарного пересчета) получаемого твердого раствора.

Результаты и их обсуждение

Графическая интерпретация результатов моделирования состава твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ приведена на рис. 1 в координатах: показатель концентрации ионов свинца $p[Pb^{2+}]$ и кадмия $p[Cd^{2+}]$ – содержание CdS в твердом растворе (мол. %).

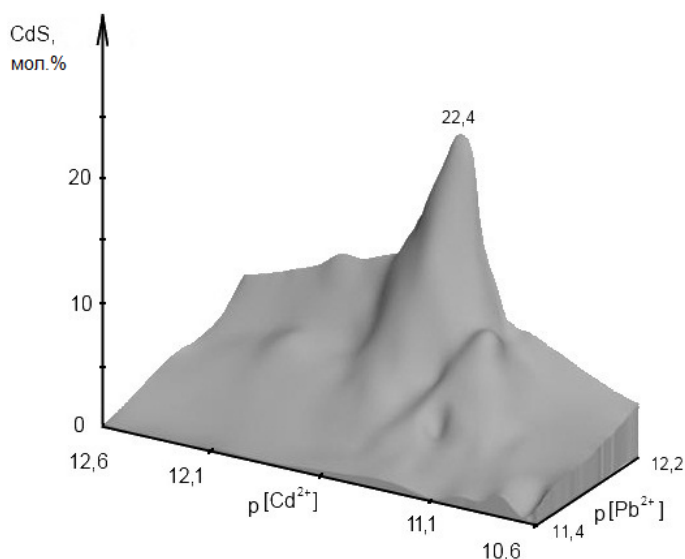


Рис. 1. Графическая интерпретация результатов компьютерного моделирования состава твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ при гидрохимическом осаждении из реакционной смеси $Pb(CH_3COO)_2-CdCl_2-Na_3C_6H_7O_8-NH_4OH-CSN_2H_4$

Видно, что 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 К составило 22,4 мол. %, что почти на четыре порядка превышает его растворимость в сульфиде свинца при равновесных условиях [2]. Таким образом, расчет прогнозирует образование сильно пересыщенных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, состав которых не вписывается в рамки существующих теорий изоморфного замещения. Наличие локальных максимумов содержания CdS в твердом растворе позволяет также сделать предположение о наличии элементов самоорганизации в системе.

Для проверки адекватности разработанной модели нами была проведена серия экспериментов по осаждению при 353 К пленок на основе сульфидов свинца и кадмия. На рентгенограммах слоев (рис. 2), полученных совместным осаждением PbS и CdS при различном соотношении концентраций солей свинца и кадмия, обнаружена только кубическая фаза со структурой $B1$, рефлексы которой сдвинуты в область дальних углов.

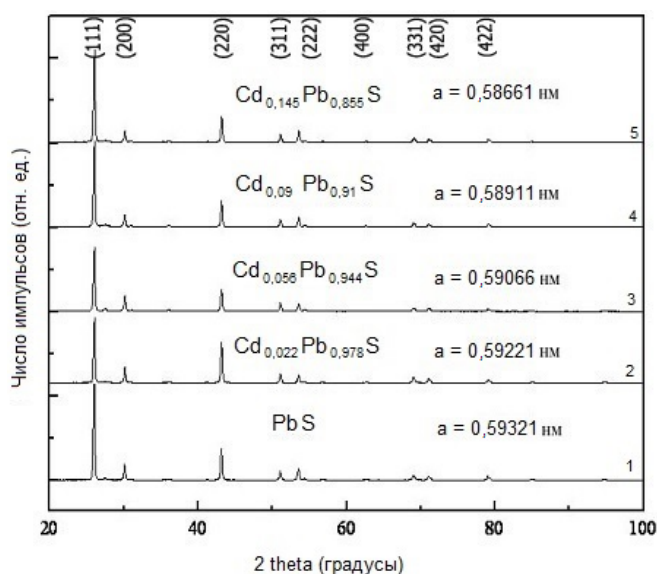


Рис 2. Рентгенограммы пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных при совместном химическом осаждении сульфидов свинца кадмия при 353 К из реакционной смеси, содержащей, моль/л: 0,01 $CdCl_2$ и 0,04 $Pb(CH_3COO)_2$ (2); 0,05 $CdCl_2$ и 0,04 $Pb(CH_3COO)_2$ (3); 0,03 $CdCl_2$ и 0,03 $Pb(CH_3COO)_2$ (4); 0,035 $CdCl_2$ и 0,02 $Pb(CH_3COO)_2$ (5)

Физическая химия

Это было интерпретировано нами как образование твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$. В таблице приведены результаты рентгеновского анализа полученных пленок. Здесь же для сравнения указаны расчетные данные их составов.

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, $[Pb(CH_3COO)_2]$; $[CdCl_2]$	Содержание CdS в твердом растворе, мол. %		Расхождение между экспериментом и расчетом, %
	Рентгеновский анализ пленок (эксперимент)	Компьютерное моделирование (расчет)	
0,04; 0,01	2,2	1,9	14
0,04; 0,05	5,6	5,4	4
0,04; 0,08	7,6	8,2	8
0,04; 0,12	4,6	4,0	13
0,03; 0,02	4,3	4,3	0
0,03; 0,03	9,0	9,8	9
0,03; 0,04	10,6	11,2	6
0,03; 0,065	6,8	7,8	15
0,02; 0,01	5,4	5,1	6
0,02; 0,03	13,6	14,4	6
0,02; 0,035	14,5	15,0	3
0,02; 0,05	7,6	7,4	3
0,01; 0,022	9,0	9,1	1

Усредненное расхождение в приведенной выборке между расчетом и экспериментом составило около 6,8 %. Наибольшее отклонение данных моделирования от эксперимента наблюдается в областях локальных максимумов.

Заключение

Принятый вероятностный характер образования частиц при коагуляции не оказывает существенного влияния на воспроизводимость результатов эксперимента. Содержание CdS в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$ помимо основного имеет ряд локальных максимумов, природа которых не до конца ясна и требует дополнительных исследований.

Разработанная компьютерная модель может использоваться для подбора условий целенаправленного синтеза пленок твердого раствора замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ требуемого состава, а ее принципы построения для прогнозирования составов твердых растворов при химическом осаждении халькогенидов металлов в других системах.

Одним из путей усовершенствования расчетной программы является включение в неё механизма учета конкурирующих реакций в «микрообъемах».

Литература

1. Марков, В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 217 с.
2. Шелимова, Л.Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb) / Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. – М.: Наука, 1991. – 368 с.
3. Марков, В.Ф. Механизм зародышеобразования пленок сульфидов металлов / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24, № 2. – С. 33–41.
4. Марков, В.Ф. Особенности формирования пленок сульфидов металлов из водных растворов / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24, № 2. – С. 42–50.
5. Второе начало термодинамики. Антология / С. Карно, Р. Клаузиус, В. Томсон и др. – М.: ЛКИ, 2007. – 312 с.

6. Дерягин, Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1986. – 206 с.

7. <http://www.vasp.at>

Поступила в редакцию 3 декабря 2012 г.

SOLID SOLUTION $Cd_xPb_{1-x}S$ FORECASTING BY SIMULATING OF SULPHIDES LEAD AND CADMIUM CO-PRECIPIATION PROCESS

In the present paper the author has elaborated a model, which provides prognostication forecasting of solid solution $Cd_xPb_{1-x}S$ composition at co-precipitation of individual lead and cadmium sulphides. It has been shown that content of CdS in a solid solution has extreme characteristics depending on lead Pb^{2+} and cadmium Cd^{2+} ion concentration in a reactor. Satisfactory correlation of simulation results with experimental data, obtained by X-ray analysis of the synthesized films, has been proved.

Key words: cadmium sulfide, lead sulfide, hydrochemical precipitation, computer simulation, solid solution.

Kirsanov Aleksey Yurevich – Postgraduate Student, Physical and Colloid Chemistry Subdepartment, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. 28, Mira street, Ekaterinburg, 620002.

Кирсанов Алексей Юрьевич – аспирант, кафедра «Физическая и коллоидная химия», ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 28.

E-mail: alexk_ft@mail.ru

Markov Vyacheslav Filippovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical and Colloid Chemistry Subdepartment, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. 28, Mira street, Ekaterinburg, 620002.

Марков Вячеслав Филиппович – доктор химических наук, профессор, кафедра «Физическая и коллоидная химия», ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 28.

E-mail: vfmarkov@list.ru

Maskaeva Larisa Nikolaevna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical and Colloid Chemistry Subdepartment, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. 28, Mira street, Ekaterinburg, 620002.

Маскаева Лариса Николаевна – доктор химических наук, профессор, кафедра «Физическая и коллоидная химия», ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 28.

E-mail: mln@ural.ru