
**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

УДК 621.382

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И КИНЕТИКА МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЯ РОСТА 2D МОНО- И НАНОКРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГАЛЛИЯ

© 2022 г. С. М. Асадов^а, *, С. Н. Мустафаева^б, В. Ф. Лукичев^с, **, К. И. Келбалиев^а^аИнститут катализа и неорганической химии Азербайджанской Республики НАН,
1145, пр. Г. Джавида, 113, Баку, 1145 Азербайджан^бИнститут физики Азербайджанской Республики НАН, 1141, пр. Г. Джавида, 131, Баку, 1141 Азербайджан^сФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской АН,
Нахимовский проспект, 36, к. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: salim7777@gmail.com

**E-mail: lukichev@ftian.ru

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 15.06.2021 г.

Представлены результаты по выращиванию 2D моно- и нанокристаллов на основе моносulfида (моноселенида) галлия, физико-химическому изучению образцов и Монте-Карло моделированию кинетики коллоидной кристаллизации наночастиц с двумя разными размерами. Изучено влияние состава монокристаллов твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ на проводимость на переменном токе в диапазоне частот $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. Показано, что с увеличением концентрации селена в монокристаллах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ проводимость на переменном токе существенно увеличивается. В образцах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ обнаружен прыжковый механизм переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены важные физические параметры локализованных состояний в запрещенной зоне $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$. Обнаружено, что коллоидные наночастицы на основе sulfида (селенида) галлия в растворе амина растут по направлению кристаллографической с-оси кристалла. С применением двухкомпонентного кинетического уравнения методом Монте-Карло аппроксимирована эволюция функции распределения полученных наночастиц на основе моносulfида (моноселенида) галлия по размерам. Результаты моделирования нелинейных процессов кристаллизации согласуются с нашими численными и экспериментальными данными, а также с эволюционными зависимостями аналогичных процессов синтеза наночастиц.

Ключевые слова: выращивание 2D моно- и нанокристаллов, моносulfид (моноселенид) галлия, перенос заряда в монокристаллах, кинетика Монте-Карло моделирования, двухкомпонентное кинетическое уравнение

DOI: 10.31857/S054412692106003X

ВВЕДЕНИЕ

Электрические и оптические свойства полупроводниковых двумерных (2D) нанокристаллов имеют перспективы использования в приборах квантовой электроники, например, оптические элементы и ключи, транзисторы, модуляторы и др. Функциональные возможности этих приборов определяются, в частности, такими параметрами нанокристаллов, как средний радиус, ширина запрещенной зоны, компонентный состав.

Процессы нуклеации и роста нанокристаллов трудно предсказать, описать и контролировать [1]. Они связаны с временным существованием наночастиц, что затрудняет их количественную оценку. После образования зародышей, как пра-

вило, наблюдается их рост. При этом условие роста может отличаться от начальных стадий нуклеации. Кроме того, при кристаллизации может действовать несколько технологически взаимодействующих процессов [2–4].

Интерес к полупроводниковым материалам на основе соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$, для которых характерны квантовые эффекты, обусловлен потенциалом их применения в наноразмерных устройствах. Данные о кристаллической и электронной структуре соединений GaS и GaSe приведены в [5, 6]. Кристаллы GaS и GaSe принадлежит гексагональной сингонии, характеризуются слоистой структурой и пространственной группой $D_{3h}^1 - P\bar{6}m2$ [6]. Они имеют несколько полиморфных модифика-

ций. Так, например, GaSe имеет четыре модификации (β -, ϵ -, γ - и δ -GaSe). При комнатной температуре термодинамически более стабильными модификациями являются β -GaS и ϵ -GaSe, соответственно.

В кристаллах $A^{III}B^{VI}$ в слоях действуют в основном ковалентные связи, а между слоями — слабая Ван-дер-Ваальсова связь. Благодаря указанному в $A^{III}B^{VI}$ проявляются анизотропные свойства. Кристаллы $A^{III}B^{VI}$, в частности, GaS [7], GaSe [8] по 2D структуре, электрическим и оптическим свойствам близки к графену. GaS и GaSe являются широкозонными полупроводниками и при комнатной температуре имеют ширину запрещенной зоны 2.53 и 1.98 эВ, соответственно. Они имеют ряд преимуществ перед другими материалами $A^{III}B^{VI}$: широкая область рабочих температур, возможность создавать на их основе светоизлучающие устройства в видимом спектре, высокие значения критического поля электрического пробоя, радиационная стойкость.

GaS и GaSe между собой образуют непрерывный ряд твердых растворов GaS_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) [3, 4, 9]. Однако, сформированные монокристаллы GaS_xSe_{1-x} часто имеют неоднородное распределение плотности дислокаций, которое приводит к механическим напряжениям и образованию собственных точечных дефектов [10–13]. Как следствие такой материал имеет невоспроизводимые электрические, оптические, фотоэлектрические, люминесцентные и другие физические характеристики.

Причины, вызывающие неоднородное распределение структурных дефектов по объему сформированных кристаллов GaS_xSe_{1-x} , определяются несколькими процессами. Основными из них являются кристаллизация, в результате чего возникают градиенты концентрации и температуры. А точнее при кристаллизации могут образовываться краевые и винтовые дислокации, границы зерен и поры, а при термообработке кристаллов могут создаваться или устраняться точечные дефекты. Однако, размерные и кинетические параметры фаз, влияющие на формирование структуры и физические свойства GaS_xSe_{1-x} , до сих пор не рассмотрены. Мало изучены также процессы коллоидной кристаллизации халькогенидов галлия из растворов.

В настоящей работе процесс кристаллизации GaS и GaSe и их твердые растворы рассматриваются с учетом формирования моно- и нанокристаллов в закрытых системах. Нелинейные процессы кристаллизации этих полупроводников рассмотрены в рамках эволюционной теории кристаллизации в пространстве размеров. Эволюция распределения ядер частиц двух типов в растворе, содержащей халькогениды галлия моделируется с использованием метода Монте-Карло [14].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений. Химические элементы галлий Ga-5 N, сера B5 и селен ОСЧ-17-3 с содержанием примесей не более 5×10^{-4} мас. % были использованы при синтезе исходных бинарных соединений GaS и GaSe. Синтез соединений GaS и GaSe проводили плавлением исходных элементов Ga, S и Se, взятых в стехиометрических соотношениях, в вакуумированных (10^{-3} Па) кварцевых ампулах [9]. Ампулы с соответствующими компонентами помещали в электрическую печь для синтеза GaS и GaSe. При температурах выше точки плавления GaS и GaSe (точки плавления GaS и GaSe 1288 и 1211 К, соответственно) ампулы могут разрушаться из-за высокого давления паров халькогенов. Ампулы выдерживали 6–8 ч при температуре на 5–10 К выше температуры плавления соединений. Полученные расплавы GaS и GaSe охлаждали в режиме выключенной печи до комнатной температуры. Вышеуказанным способом из синтезированных GaS и GaSe получали твердые растворы GaS_xSe_{1-x} . Синтезированные соединения GaS (GaSe) и твердые растворы GaS_xSe_{1-x} идентифицировали с помощью дифференциального термического анализа (ДТА; скорость нагрева/охлаждения 10 K min^{-1} ; масса образца $\sim 20 \text{ мг}$) и порошкового рентгенофазового анализа (РФА). ДТА соединений GaS (GaSe) и твердых растворов GaS_xSe_{1-x} проводили на приборе NETZSCH 404 F1 Pegasus. Точность измерений составляла от ± 0.5 до 1 К. Рентгеноструктурный анализ фазового состава полученных образцов проводился на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с использованием Cu-K α -излучения [9].

Выращивание монокристаллов. Монокристаллы GaS_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) выращивали из расплава методом Бриджмена [9–13, 15, 16]. В процессе выращивания образцы кристаллов GaS_xSe_{1-x} находились в запаянных кварцевых ампулах. При росте из расплава ампула перемещалась в печи со скоростью $0.5\text{--}1.1 \text{ мм ч}^{-1}$, градиент температуры вблизи фронта кристаллизации составлял $25 \pm 3 \text{ K}$.

Ширину запрещенной зоны и диэлектрические коэффициенты монокристаллических образцов $GaS_{1-x}Se_x$ определяли электрофизическими методами. Диэлектрические коэффициенты образцов измерены резонансным методом [17]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \times 10^4\text{--}3.5 \times 10^7 \text{ Гц}$. Образцы $GaS_{1-x}Se_x$ для электрических измерений на переменном токе изготовляли в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической c -оси кристаллов $GaS_{1-x}Se_x$. В качестве электродов для измерений проводимости на переменном токе (alternating current — ас-проводимость — σ_{ac}) образцов ис-

пользована серебряная паста. Толщина изученных монокристаллических образцов составляла 200–700 мкм, а площадь обкладок – $7 \times 10^{-2} \text{ см}^2$. Все диэлектрические измерения проведены при 300 К в электрических полях, соответствующих омическим вольт-амперным характеристикам. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 пФ, а по добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) ± 1.0 – 1.5 деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для ϵ' и 7% для $\text{tg}\delta$.

Изучение рельефа кристаллов $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ различного состава указывает на образование разнообразных двумерных наноструктур на поверхности [18, 19]. Можно выделить два основных типа неоднородностей: протяженные структуры и локальные 2D нанообъекты.

Синтез коллоидных нанокристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ (где $x = 0, 0.5$ и 1). Нанокристаллы на основе слоистых полупроводниковых материалов, в частности GaS и GaSe, часто получают с использованием механизмов пар–жидкость–твердое тело или пар–твердое тело путем испарения соответствующего металла и халькогена или всего соединения [20]. Известны также способы синтеза наноструктур соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ в растворителях на основе амина [21, 22]. Синтез нанокolloидов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ проводили по методике, описанной в работе [22]. В реакционном сосуде (колбе) готовили смесь с использованием 0.4 ммоль ацетилацетоната галлия (III) (99%, Aldrich) и 5 мл высушенного олеиламина (70% технический сорт, Aldrich). Компоненты перемешивали при комнатной температуре, а затем в колбе нагревали и выдерживали при

80°C в вакууме в течение 1 ч; после этого компоненты растворились.

Другую порцию 5 мл олеиламина и 0.4 ммоль порошка Se (99%, Alfa Aesar) и смесь помещали в отдельную колбу, откачивали под вакуумом при 120°C в течение 0.5 ч, и нагревали до 250°C. В течение часа раствор постепенно меняет цвет от бесцветного до темно-оранжевого из-за растворения порошка селена в олеиламине. После растворения селена в смесь вводили приготовленный раствор триацетилацетоната галлия и интенсивно перемешивали. Затем колбу со смесью нагревали в течение 15 мин до 250°C и раствор выдерживали 2 ч. Далее раствор светло-желтого цвета охлаждали до комнатной температуры. Таким образом синтезировали нанокolloиды GaSe. Аналогичным способом с использованием ацетилацетоната галлия (III) и олеиламина, а также олеиламина и порошка S (99%, Alfa Aesar) синтезировали нанокolloиды GaS. Коллоидные $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ готовили в реакционном сосуде из предварительно синтезированных в GaSe и GaS, диспергированных в олеиламине, взятых в стехиометрическом количестве. Завершенность синтеза контролировали методом РФА.

Моделирование методом Монте-Карло. Временную эволюцию распределений по размерам агрегированных частиц $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ моделировали алгоритмом для химических реакций [23–26] кинетическим методом Монте-Карло (КМС). С учетом этого детерминированное кинетическое уравнение квазидвухкомпонентной системы “реакций полимеризации” имеет вид:

$$\frac{\partial N(m, n, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{m'=0}^m \sum_{n'=0}^n K(m-m', n-n'|m', n') N(m-m', n-n'; t) N(m', n'; t) - N(m, n, t) \sum_{m'=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} K(m, n|m', n') N(m', n'; t), \quad (1)$$

где N – полное количество мономерных субъединиц в рассматриваемом объеме, m – количество мономеров типа i в частице, n – количество мономеров типа j в частице, t – время, K – константа скорости агрегирования мономеров в системе.

Другими словами, здесь N – начальное количество частиц в моделировании Монте-Карло, а K – ядро уравнения “реакции полимеризации” или коагуляции. С учетом этого непрерывную версию уравнения можно представить в виде [25]:

$$\frac{\partial N(m, n, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^m \int_0^n K(m-m', n-n'|m', n') N(m-m', n-n'; t) \times \times N(m', n'; t) dm' dn' - N(m, n, t) \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K(m, n|m', n') N(m', n'; t) dm' dn'. \quad (2)$$

Очевидно, что здесь $N(m, n; t) dm' dn'$ характеризует количество частиц, содержащих мономеры m и n в единице объема в момент времени t , $K(m, n | m', n')$ – константа скорости агрегации частиц, состоящих из мономеров типа i и j имеющих размеры m и n , соответственно. При кристаллизации из раствора системы GaS–GaSe количество мономеров m и n , как внутренние координаты обозначают количество (масса, моль и т.д.) каждого компонента (GaS и GaSe) в частице $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ (твердый раствор). В уравнениях (1) и (2) двухкомпонентная константа скорости K (ядро уравнения) зависит от состава коагулирующих частиц, состоящих из мономеров m и n .

Дискретное уравнение (1) дает временную скорость изменения среднего количества мономеров типа i с размером m и мономеров типа j с размером n в частице-зерне как разность двух членов уравнения. Если уравнение (1) рассмотреть для процесса кристаллизации, например, $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ из раствора GaS–GaSe, то первый член (1) дает прирост числа частиц с размерами m и n исходных компонентов в ростовом зерне, соответственно. Второй член уравнения описывает среднюю скорость истощения частиц размеров m и n из-за их слияния с более крупными частицами $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Уравнение (2) рассчитывается как сумма скоплений между мономерами в процессе зародышеобразование–рост: с размерами m' и n' , а другие мономеры с размерами $m - m'$ и $n - n'$.

Чтобы решить уравнения (1) и (2) выбираются начальные условия:

$$N(m, n; t = 0) = N_0(m, n). \quad (3)$$

Тогда для дискретного уравнения для любого времени t можно принять следующее условие: $N(0, 0; t) = 0$. Численное решение уравнений (1) и (2) затруднено из-за двойного интеграла и нелинейного поведения этих уравнений. Нелинейность указанных уравнений можно связать, в частности, с характером взаимодействия зародышей и ростовых частиц с различными размерами и массами в каждой из них.

Для решения кинетических уравнений при коллоидной кристаллизации наночастиц на основе халькогенидов галлия в растворе использовали стохастический подход с применением КМС-моделирования [14, 23–26].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим результаты получения моно- и нанокристаллических образцов системы GaS–GaSe. На рис. 1а приведены порошковые рентгенограммы монокристаллов твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ и чистых соединений GaS и GaSe, которые кристал-

лизуются в гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3/mmc$ и имеют следующие параметры элементарной ячейки: GaS ($a = 4.002 \pm 0.002$ и $c = 15.447 \pm 0.005$ Å) и GaSe ($a = 3.755 \pm 0.002$ и $c = 15.475 \pm 0.005$ Å) при комнатной температуре. Эти параметры кристаллической решетки соответствуют политипам β -GaS и β -GaSe, которые согласуются с литературными данными [4, 9–11] и данными картотеки JCPDS-ICDD Powder Diffraction File (PDF): β -GaS (JCPDSNo: 30-0576; $a = 3.587$ Å и $c = 15.492$ Å), β -GaSe (JCPDSNo: 03-65-3508; $a = 3.7555$ и $c = 15.94$ Å).

На рис. 1б показаны типичные картины рентгенофазового анализа синтезированных нанополосок (NBs), показывающие образование гексагональной фазы β -GaS и β -GaSe (пространственная группа $P6_3/mmc$). Сильные дифракционные пики относятся, например, для GaS NBs к плоскостям (002), (004) и (006) и показывают ориентацию наноструктур вдоль оси c кристалла. Эти данные согласуются также с данными РФА моно- и нанокристаллов β -GaS и β -GaSe [4, 9–11]. По изображениям просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения определены размеры наночастиц GaS NBs и GaSe NBs в виде нанолент; ширина нанолент находилась в диапазоне 20–60 нм, а длина – до нескольких микрон.

По данным ДТА образцы твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ плавятся без разложения и не имеют фазовых переходов (рис. 2). В зависимости от состава $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ физические свойства твердых растворов заметно отличаются. В качестве примера ниже приведена нами изученная концентрационная зависимость проводимости твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0-1$).

А теперь рассмотрим результаты изучения концентрационной зависимости переноса заряда в монокристаллических образцах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) выращенных методом Бриджмена. На рис. 3 представлены результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости (σ_{ac}) монокристаллов $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ при 300 К. Увеличение концентрации селена в твердых растворах $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ приводит к возрастанию ас-проводимости, так при 5×10^4 Гц проводимость монокристалла $\text{GaS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ с наибольшим содержанием селена почти на два порядка превышает σ_{ac} монокристалла GaS. С увеличением частоты разница в значениях σ_{ac} твердых растворов $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ уменьшается.

Во всей изученной области частот ас-проводимость $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ изменялась по степенному закону $\sigma_{ac} \sim f^n$, где $n \leq 1$. В GaS дисперсионная кривая $\sigma_{ac} \sim f^n$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а в $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ после участка $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ при высоких частотах ($f \geq 6 \times 10^6$ Гц) наблюдалась линейная

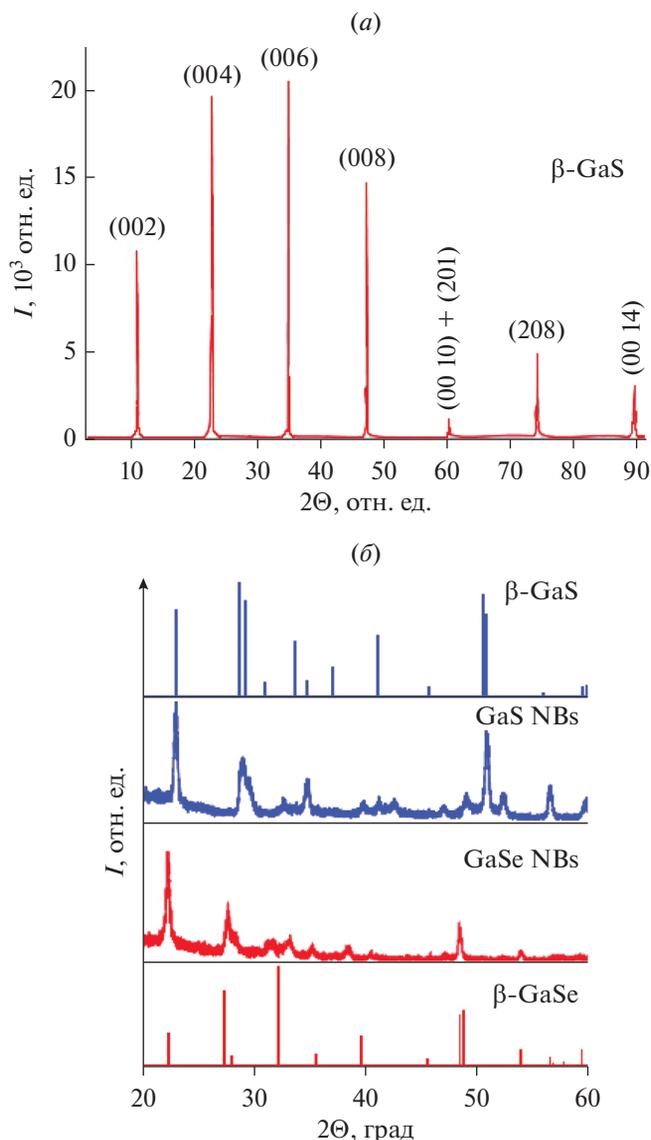


Рис. 1. Дифрактограмма порошкового образца *a* монокристалла GaS при 298 К. Дифрактограммы *b* моно- и нанокристаллов GaS и GaSe при 298 К.

зависимость $\sigma_{ac} \sim f$. В кристаллах же $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ и $\text{GaS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ во всей области частот наблюдалась зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$.

Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в GaS и $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми. Формула для такой проводимости имеет вид [27]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4. \quad (4)$$

где e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; N_F – плотность состояний вблизи уровня

Ферми; $a = 1/\alpha$ – радиус локализации; α – постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$; v_{ph} – фононная частота.

С помощью формулы (4) по экспериментально найденным значениям σ_{ac} образцов GaS и $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми: $N_F = 8.8 \times 10^{18}$ и $2 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$, соответственно. При вычислениях N_F для радиуса локализации взято значение $a = 14 \text{ \AA}$, полученное экспериментально для монокристалла GaS. А значение v_{ph} для GaS порядка 10^{12} Гц .

Таким образом, установлено, что проводимость закономерно меняется при изменении состава твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ (рис. 3). По

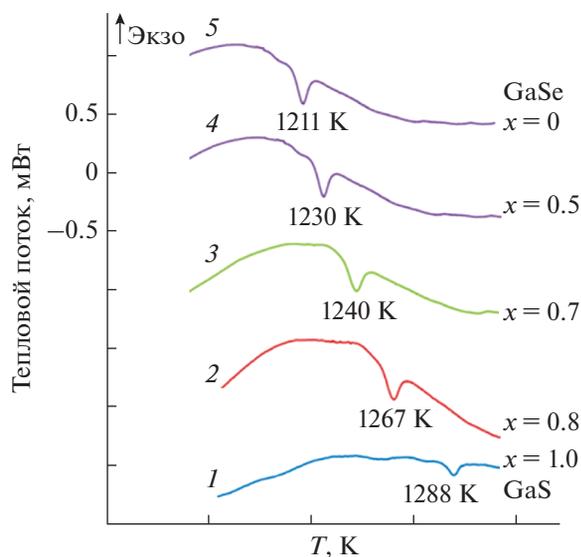


Рис. 2. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) образцов $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$: 1 – GaS, 2 – 0.8, 3 – 0.7, 4 – 0.5 мольная доля GaSe, 5 – GaSe.

мере увеличения концентрации селена в монокристаллах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ их проводимость плавно увеличивается, в частности, примерно на два порядка при 298 К.

Отметим, что слоистые нанокристаллы на основе GaS [28–33] и GaSe [29, 32] являются перспективным 2D материалом в т. ч. для высокопроизводительных фотоприемников. Например, в [28] экспериментально показано, что GaS является перспективным для оптоэлектроники из-за сильного поглощения в УФ-видимой области длин волн. Измерения фототока фотоприемников на основе нанолистов GaS, выполненных на подложках SiO_2/Si и на гибких полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) подложках проявляют светочувствительность при 254 нм до 4.2 и 19.2 АВТ^{-1} соответственно, что превосходит устройства на основе других 2D-материалов. Кроме того, линейный динамический диапазон устройств на SiO_2/Si и ПЭТФ подложках составляет 97.7 и 78.73 дБ, соответственно [28].

Рассмотрим коллоидную нанокристаллизацию на основе халькогенидов галлия и результаты КМС-моделирования процесса. Термодинамическая система может находиться в ненасыщенном, насыщенном и пересыщенном состояниях. Этим трем состояниям соответствуют процессы растворения, растворения + фазообразования и фазообразования, соответственно. Пересыщение приводит к фазообразованию, включающему зарождение новых кристаллов и их рост, т.е. от пересыщения раствора зависит распределение кристаллов по размеру. Таким образом, фазообразование сопровождается зарождением и

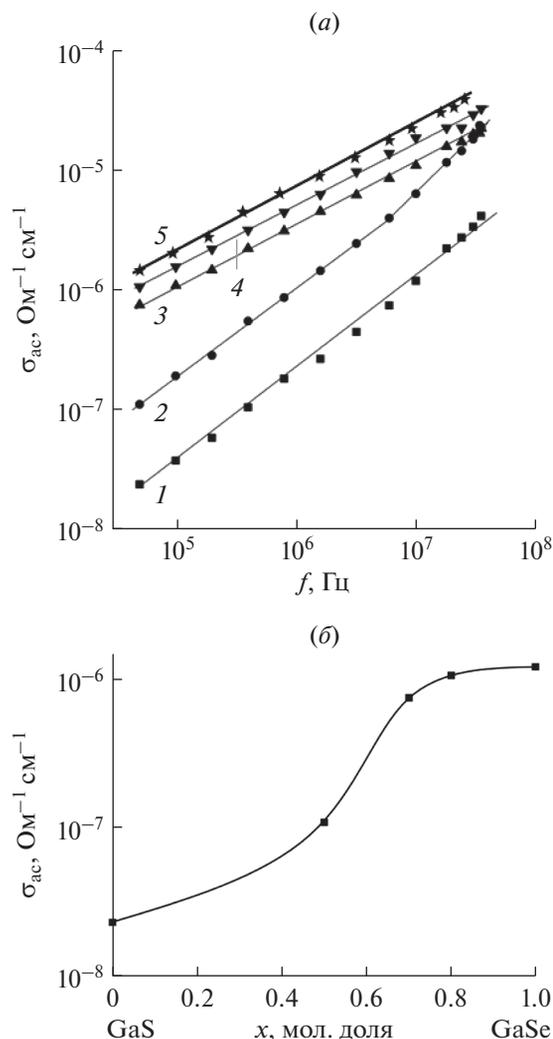


Рис. 3. Частотные зависимости (а) проводимости на переменном токе (ас-проводимость) в диапазоне частот 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц различного состава монокристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ при 298 К: 1 – GaS, 2 – 0.5, 3 – 0.7, 4 – 0.8 мольная доля GaSe, 5 – GaSe. Зависимость проводимости (б) на переменном токе от состава твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ при 298 К.

ростом. Зависимость между пересыщением, зародышеобразованием и ростом кристаллов известна [34]. Поэтому регулируя степень пересыщения раствора управляют процессом кристаллизации. Чтобы создать критическую степень пересыщения раствора, например, можно добавить в него тот компонент, молекулы которого участвуют в образовании новой фазы.

В двухкомпонентной системе за счет флуктуации концентраций компонентов можно увеличить степень пересыщения раствора. Последнее приводит к повышению скорости зародышеобразования по сравнению со скоростью роста кристаллов и к уменьшению размера кристаллов, соот-

ветственно. Это важно для формирования наночастиц.

Обратно сказанному уменьшение пересыщения приводит к повышению скорости роста кристаллов по сравнению со скоростью образования их зародышей. Соответственно при этом размер получаемых кристаллов будет больше. Величина критического размера кристаллов, например, сферических частиц зародыша определяется в виде: $r^* = 2\sigma V / RT \ln \gamma^*$, σ – поверхностное натяжение, V – объем, R – газовая постоянная, T – температура, γ^* – коэффициент пересыщения. С учетом величины r^* полная энергия Гиббса образования зародыша равна: $\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 V^2 / 3R^2 T^2 (\ln \gamma^*)^2$.

При коллоидной кристаллизации халькогенидов галлия (GaX) в растворе пересыщение создавали путем увеличения концентрации молекул GaX в щелочной среде. Как указано выше в изучаемую смесь, содержащую ионы галлия, вводили реагенты, содержащие селен и/или серу, соответственно с дальнейшим отводом растворителя путем выпаривания. Такой способ ввода реагента, содержащего халькогены, в раствор, содержащий ионы галлия не обеспечивает мгновенного создания пересыщения по всему объему системы. При этом процесс может сопровождаться, появлением градиентов концентраций, что приведет к формированию структурной неоднородности твердеющей системы. Изученные нами коллоидные системы, содержащие халькогениды галлия, характеризуются собственной функцией распределения пересыщения по объему системы. Зависимость изменения остаточной концентрации халькогенидов галлия в растворителе с использованием контрольного опыта приведены на рис. 4. Незначительные отличия в ходе кинетических кривых можно связать с близкими размерами халькоге-

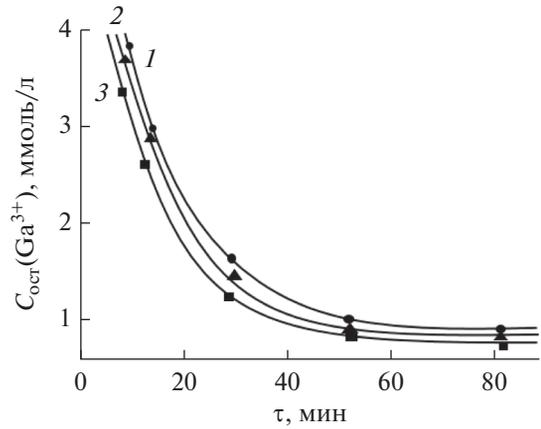


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации халькогенидов галлия $C_{\text{ост}}(\text{Ga}^{3+})$ в коллоидных растворах от времени извлечения Ga^{3+} растворителем при 298 К. 1 – GaS , 2 – $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, 3 – GaSe .

нидных ионов (S^{2-} – 0.182; Se^{2-} – 0.193; Ga^{3+} – 0.062 нм).

Стохастическая модель образования коллоидных растворов. Уравнение Смолуховского, описывающее образование кластеров путем агрегации частиц [35], представляет собой модель, которую можно отнести к теории среднего поля. Это уравнение кинетики коагуляции позволяет описать эволюционные эффекты взаимодействия первичных частиц и их агрегатов. Агрегация рассматривается как необратимая химическая реакция. Кинетическое уравнение, описывающее процесс эволюции мономерных объектов путем парного слияния g и l количества мономерных субъединиц, из которых состоит кластер, по схеме $(g) + (l) \rightarrow (g + l)$ в рамках этой модели можно записать как

$$\frac{dC_g(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{g-1} K_{(g-l,l)} C_{g-l}(t) C_l(t) - C_g(t) \sum_{l=1}^{\infty} K_{(g,l)} C_l(t) \quad (\text{дискретный } g), \quad (5)$$

где C_g – концентрация кластера, $K_{g,l}$ – ядро коагуляции, т.е. константа скорости перехода для указанного процесса $(g) + (l) \rightarrow (g + l)$. Первый член в правой части уравнения (5) описывает прирост концентрации g -мономера $C_g(t)$ за счет слияния $(g - l)$ и l мономеров, во время как вто-

рой отвечает за потери g -мономеров из-за их прилипания ко всем другим частицам.

Если через $C(g, t)$ обозначим плотность частиц с массой число $g \in \mathbb{R}^+$ в момент времени $t \geq 0$, то уравнение эволюции $C(g, t)$ примет следующий вид

$$\frac{\partial}{\partial t} C(g, t) = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-l, l) C(g-l, t) C(l, t) dl - C(g, t) \int_0^{\infty} K(g, l) C(l, t) dl \quad (\text{непрерывный } g). \quad (6)$$

Таблица 1. Специфические примеры ядер $K(x, y)$ уравнения коагуляции [38, 39]

$K(x, y)$	Комментарий
$(x^{1/3} + y^{1/3})(x^{-1/3} + y^{-1/3})$	Броуновское движение (непрерывный режим)
$(x^{1/3} + y^{1/3})^2(x^{-1} + y^{-1})^{1/2}$	Броуновское движение (свободномолекулярный режим)
$(x^{1/3} + y^{1/3})^3$	Сдвиг (профиль линейной скорости)
$(x^{1/3} + y^{1/3})^{7/3}$	Сдвиг (нелинейный профиль скорости)
$(x^{1/3} + y^{1/3})^2 x^{1/3} - y^{1/3} $	Гравитационное осаждение
$(x^{1/3} + y^{1/3})^2 x^{2/3} - y^{2/3} $	Инерционное и гравитационное осаждение
$(x - y)^2(x + y)^{-1}$	Аналитическое приближение ядра Берри
$(x + c)(y + c)$	Конденсация и/или полимеризация с разветвленной цепью
$(x^{1/3} + y^{1/3})(xy)^{1/2}(x + y)^{-3/2}$	На основе кинетической теории

Формально уравнение (6) сохраняет полную массу в системе, т.е. $\int_0^\infty gC(g, t) dg \equiv \text{const}$. Таким образом, это уравнение описывает бинарную кластеризацию частиц размера g и l со скоростью, задаваемой ядром коагуляции $K(g, l)$.

Аналитическое решение для простого случая агрегации частиц золя, где для двух типов частиц, например, i и j в агрегате ядро уравнения K_{ij} постоянно приведено в [36]. Для этого случая в уравнение коагуляции вводится семейство однородных ядер коагуляции $K_{ij} = K_{ji}$.

Однако, для реальных систем даже при взаимодействии двух типов частиц могут образоваться нестехиометрические кластеры и структуры, характеризующиеся фрактальной размерностью, значение которой может меняться в зависимости от начальных условий. Другими словами в зависимости от физико-химического характера взаимодействия частиц в изучаемой дисперсной системе, где идут процессы агрегации, функциональная зависимость ядра уравнения K_{ij} от индексов i, j может меняться.

Например, известно, что при полимеризации если ядро K_{ij} является однородным, а степень однородности больше единицы, то возникает явление гелеобразования полимеров, т.е. происходит потеря массы за конечное время. В [37] приведена кинетика трех полимерных моделей (I, II, III), описываемых формулой вида (3) с ядром K_{ij} :

$$K_{ij} \begin{cases} 2 & \text{(I)} \\ i + j + 2 & \text{(II)} \\ (i + 2)(j + 2) & \text{(III)}. \end{cases}$$

Возникновение гелеобразования для большого диапазона ядер K_{ij} с однородностью больше

единицы можно найти также и в других работах. Например, в табл. 1 приведены специфические примеры ядер агрегации $K_{ij} \equiv K(x, y)$, используемых в литературе [38, 39]. В [39] “размер” кластеров параметризован массой x , а не длиной l ; эти ядра часто записываются в терминах $l \propto x^{1/3}$ вместо x .

В соответствии с теорией кристаллизации из раствора примем, что процесс включает область созревания Оствальда, где в пространственно однородном объеме раствора присутствуют частицы, принадлежащие двум типам мономеров. Т.е. в области созревания неоднородная структура раствора изменяется с течением времени, образованные мелкие кристаллы или частицы растворяются и осаждаются на более крупные кристаллы или частицы.

Предположим, что в области созревания Оствальда состав каждого типа мономера (M) с размерами m и n характеризуется как своей жидкой массой (M_m^L, M_n^L), так и массой своего твердого ядра-зародыша (M_m^S, M_n^S). Примем, что $\bar{M}_\mu = (M_m, M_n)$, т.е. формирующаяся ростовая частица с заданным составом и массой \bar{M}_μ является членом μ -го типа мономера. С течением времени $t = 0$ типы i и j мономеров случайным образом могут объединяться, например, в соответствии с реакцией: $x(AB)_{m,n} + 1 - x(AC)_{m',n'}$, где $(AB)_{m,n}$ и $(AC)_{m',n'}$ – частицы компонентов состава АВ и АС массами $\bar{M}_\mu = (M_m, M_n)$ и $\bar{M}_\nu = (M_{m'}, M_{n'})$ соответственно.

Вероятности перехода из области созревания Оствальда частиц-зародышей для их объединения будут равны:

$$a(i, j) = V^{-1} K(i, j) m_i n_j dt \equiv P(i, j; t) d, \quad (7)$$

Рис. 5. Результаты МС-моделирования временной эволюции типов частиц мономеров с постоянными критическими размерами m и n при коллоидной кристаллизации $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$: (а) $N(1, 0)$ для GaS, (б) $N(0, 1)$ для GaSe, (в) $N(1, 1)$ для $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. При моделировании использовали дискретную двухкомпонентную константу скорости коагуляции частиц, которая составляла $K(m, n; m', n') = 1.1 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

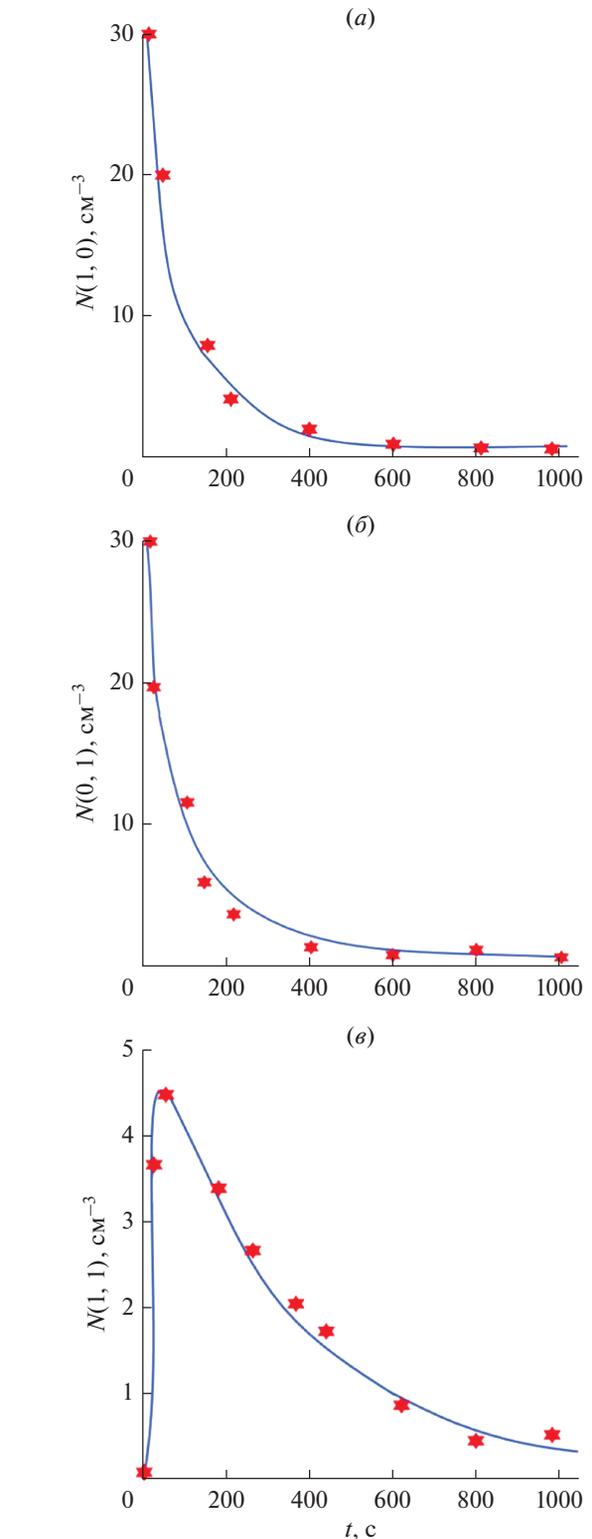
где $K(i, j)$ – константа совокупности ядер-зародышей, V – объем раствора. $P(i, j; t)d$ – вероятность того, что две частицы видов i и j ($i \neq j$) с числом частиц m_i и n_j столкнутся в ближайшем временном интервале. Тогда вероятность столкновения двух частиц одного типа i с числом частиц m_i в течение неизбежного интервала времени можно представить в виде

$$a(i, i) = V^{-1} K(i, i) \frac{m_i(m_i - 1)}{2} dt \equiv P(i, j; t)d. \quad (8)$$

При столкновении двух частиц разного типа возможен индекс μ , т.е. индекс для μ -го типа мономера для каждой пары ядер i, j , которые могут столкнуться. Для системы с N видами $(S_1, S_2, \dots, S_N) \nu \in N \frac{(N+1)}{2}$. Набор $\{\nu\}$ определяет полное пространство столкновений частиц и равен общему количеству возможных взаимодействий между ними. Тогда вероятности переходов $\alpha(i, j)$ и $\alpha(i, i)$ можно представить одним индексом (α_ν)

Результаты кинетики Монте-Карло моделирования. С учетом указанного стохастическую модель коллоидной кристаллизации монохалькогенидов галлия решали с использованием алгоритма для химической кинетики [14, 23–26]. Временную эволюцию типов частиц мономеров, имеющих соответственно m и n размеры, аппроксимировали исходя из распределения выходной величины $N(m, n; t)$. При случайных $f(m, t)$ и $f(n, t)$ уравнения для N являются стохастическими дифференциальными уравнениями типа (5). Поэтому статистическое описание процесса кристаллизации проводили с использованием совокупности кинетических уравнений для двух соответствующих вероятностных распределений.

При КМС-моделировании эволюции двумерного распределения ядер-зародышей в области созревания Оствальда начальное количество частиц с критическим размером брали ≤ 60 , а среднее значение размера частиц было рассчитано для 1000 реализаций. Частицы мономеров с размерами m и n имели средний радиус 10 мкм (жидкая масса частиц $m_0^L = 3.77 \times 10^{-9}$ г), а твердая масса мономера представляла собой зародыши с радиу-



сом 0.1 мкм (твердая масса частиц $n_0^L = 7.11 \times 10^{-15}$ г). Для двухкомпонентной константы дискретной совокупности ядер-зародышей использовали значение: $K(m, n; m', n') = (1 - 1.5) \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. В соот-

ветствии с массой частиц размеров m и n сетку масс жидкой фазы выбирали $(M_i) = i \times m_0, (i = 1, \dots, N_p)$, а твердой фазы массой $(M_j) = j \times n_0, (j = 1, \dots, N_{s-1})$.

Объем изучаемой системы во всех расчетах принимали равным 1 см^3 . Выбирали 30 интервалов для сетки массы частицы с размером m , и 30 интервалов для сетки массы частиц с размером n . Также учитывали возможность существования чистых мономерных частиц, содержащих частицы GaS и/или GaSe. Таким образом, общее количество видов частиц в численном эксперименте рассчитывали как: $N_{\text{total}} = N_p N_{s-1} + N_p + N_{s-1}$. Максимальное количество видов структурных единиц, которое может быть создано во время моделирования, в выбранном случае составляет 960.

С использованием двухкомпонентного кинетического уравнения проведены MC-расчеты для видов частиц мономеров GaS и/или GaSe с размерами m и n . Полученные решения с временной эволюцией $N(1, 1; t)$ для $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $N(1, 0; t)$ для GaS и $N(0, 1; t)$ для GaSe показаны на рис. 5. Аппроксимационная кривая является результатом усреднения по 1000 реализациям.

Сопоставительный анализ показывает, что имеется согласие между динамикой средних значений параметров КМС-моделирования, нашими численными решениями эволюционного уравнения нуклеации $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ [3] и опытными данными, в т. ч. по типичным эволюционным зависимостям по синтезу халькогенидных нанокристаллов [40, 41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в выращенных нами монокристаллах моносulfида (моноселенида) галлия GaS (GaSe) и их твердых растворах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$, которые кристаллизуются в гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3/mmc$, увеличение концентрации селена приводит к возрастанию проводимости на переменном токе σ_{ac} в диапазоне частот $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. Проводимость монокристалла $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ с наибольшей концентрацией селена, например, при частоте 5×10^4 Гц почти на два порядка превышает σ_{ac} проводимость монокристалла GaS. С увеличением частоты уменьшается разница в значениях σ_{ac} образцов $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$. Во всей указанной области частот σ_{ac} -проводимость $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ изменялась по степенному закону $\sigma_{ac} \sim f^n$, где $n \leq 1$. В GaS зависимость $\sigma_{ac} \sim f^n$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а в $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ после участка $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ при частотах $f \geq 6 \times 10^6$ Гц наблюдалась линейная зависимость $\sigma_{ac} \sim f$. Таким образом, наблюдае-

мая зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в монокристаллах GaS и $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ свидетельствует о прыжковом механизме носителей заряда. В рамках этого механизма с учетом радиуса локализации $a = 14 \text{ \AA}$ и фоновой частоты $\nu_{ph} = 10^{12}$ Гц известных для GaS вычислили плотность состояний на уровне Ферми образцов GaS и $\text{GaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$: $N_F = 8.8 \times 10^{18}$ и $2 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$, соответственно.

Синтезированные в коллоидных растворах амина наночастицы на основе сульфидов (селенида) галлия, росли в направлении к кристаллографической c -оси кристалла. Учет вероятности изменения размера в области созревания Оствальда по результатам КМС-моделирования аппроксимирована временная эволюция частиц на основе халькогенидов галлия по размерам. Сходимость результатов осуществляли путем подбора скорости двухкомпонентного кинетического уравнения коагуляции.

Установлено, что если отдельная частица приобретает массу намного большую, чем остальная часть зародышей в области созревания, то в кинетическом уравнении необходимо учитывать статистические флуктуации в области большой массы частиц. Наблюдалось согласие между результатами моделирования Монте-Карло, численными решениями и экспериментальными данными по коллоидной агрегации частиц на основе халькогенидов галлия. Анализ стационарных распределений временной эволюции структурных единиц позволяет управлять двухкомпонентной агрегацией ядер-зародышей. В частности, это можно осуществлять за счет вариации свойств ядер частиц двух исходных компонентов с разными размерами.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTF1/2017-21/05/1-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az_a 2018). Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology. Kelton K.F. and Greer A.L. (Eds.). Pergamon Materials Series 15. Amsterdam. Elsevier. Pergamon. 2010. 726 p. ISBN:9780080421476
2. Sangwal K. Nucleation and Crystal Growth. Metastability of Solutions and Melts. JohnWiley&Sons, Inc.2018. 479 p. ISBN: 9781119461586
3. Asadov S.M. Моделирование нуклеационного компонента 2D $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ с применением эволюционного уравнения // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 4. С. 299–313. <https://doi.org/10.31857/S0544126921030029>
4. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Modeling of the Crystallization and Correlation of the Properties

- with the Composition and Particle Size in Two-Dimensional $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. № 6. P. 452–465.
<https://doi.org/10.1134/S1063739721010042>
5. *Vasil'ev V.P.* Correlations between the thermodynamic properties of II–VI and III–VI phases // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 2. P. 115–124.
<https://doi.org/10.1134/S0020168507020045>
 6. Semiconductors Data Handbook. Madelung O., Ed. Berlin: Springer, 2004.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7>
 7. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M.* Currents of isothermal relaxation in $\text{GaS}(\text{Yb})$ single crystals // Solid State Commun. 1983. V. 45. № 6. P. 491–494.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90159-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90159-X)
 8. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M.* High field kinetics of photocurrent in GaSe amorphous films // Mater. Chem. Phys. 1986. V. 15. P. 185–189.
[https://doi.org/10.1016/0254-0584\(86\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0254-0584(86)90123-9)
 9. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N.* Thermodynamic assessment of phase diagram and concentration–temperature dependences of properties of solid solutions of the GaS – GaSe system // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. № 2. P. 1135–1141.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-6967-7>
 10. *Ho C.H., Wang S.T., Huang Y.S., Tiong K.K.* Structural and luminescent property of gallium chalcogenides $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ layer compounds // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2009. V. 20. P. S207–S210.
<https://doi.org/10.1007/s10854-007-9539-3>
 11. *Jung C.S., Park K., Shojaei F., Oh J.Y., Im H.S., Lee J.A., Jang D.M., Park J., Myoung N., Lee C.-L., Lee J.W., Song J.K., Kang H.S.* Photoluminescence and Photocurrents of $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ Nanobelts // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 16. P. 5811–5820.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02101>
 12. *Kolesnikov N.N., Borisenko E.B., Borisenko D.N., Tereshchenko A.N., Timonina A.V.* Synthesis and Growth of $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0–1$) Crystals from Melt. Phase Composition and Properties // Inorg. Mater.: Applied Research. 2018. V. 9. № 1. P. 66–69.
<https://doi.org/10.1134/S2075113318010173>
 13. *Wang T., Li J., Zhao Q., Yin Z., Zhang Y., Chen B., Xie Y., Jie W.* High-Quality GaSe Single Crystal Grown by the Bridgman Method // Materials. 2018. V. 11. № 2. P. 186.
<https://doi.org/10.3390/ma11020186>
 14. *Landau D.P., Binder K.* A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. Cambridge University Press. 2003. 384 p. ISBN: 0521 653142
 15. *Li X., Lin M.W., Puzetzy A.A., Idrobo J.C., Ma C., Chi M., Yoon M., Rouleau C.M., Kravchenko I.I., Geoghegan D.B., Xiao K.* Controlled vapor phase growth of single crystalline, two-dimensional GaSe crystals with high photoresponse // Sci. Rep. 2014. V. 4. № 5497.
<https://doi.org/10.1038/srep05497>
 16. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Kyazimov S.B., Gasanov N.Z.* T - x phase diagram of the TlGaS_2 – TlFeS_2 system and band gap of $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0.01$) single crystals // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 10. P. 984–986.
<https://doi.org/10.1134/s0020168512090117>
 17. *Мустафаева С.Н.* Методика измерения проводимости высокоомных материалов на переменном токе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 74–79.
 18. *Kokh K.A., Molloy J.F., Naftaly M., Andreev Yu.M., Svetlichnyi V.A., Lanskii G.V., Lapin I.N., Izaak T.I., Kokh A.E.* Growth and optical properties of solid solution crystals $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 154. P. 152–157.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.058>
 19. *Borisenko E., Borisenko D., Bdkin I., Timonina A., Singh B., Kolesnikov N.* Mechanical characteristics of gallium sulfide crystals measured using micro- and nanoindentation // J. Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 757. P. 101–106.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.095>
 20. *Panda S.K., Datta A., Sinha G., Chaudhuri S., Chavan P.G., Patil S.S., More M.A., Joag D.S.* Synthesis of Well-Crystalline GaS Nanobelts and Their Unique Field Emission Behavior // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 16. P. 6240–6244.
<https://doi.org/10.1021/jp712083d>
 21. *Afzaal M., O'Brien P.* Recent developments in II–VI and III–VI semiconductors and their applications in solar cells // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. № 17. P. 1597–1602.
<https://doi.org/10.1039/b512182e>
 22. *Balitskii O.A., Borowiak-Palen E., Konicki W.* Synthesis and characterization of colloidal gallium selenide nanowires // Cryst. Res. Technol. 2011. V. 46. № 4. P. 417–420.
<https://doi.org/10.1002/crat.201100017>
 23. *Gillespie D.T.* A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions // J. Comput. Phys. 1976. V. 22. № 4. P. 403–434.
[https://doi.org/10.1016/0021-9991\(76\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0021-9991(76)90041-3)
 24. *Tzivion S., Reisin T.G., Levin Z.* A Numerical Solution of the Kinetic Collection Equation Using High Spectral Grid Resolution: A Proposed Reference // J. Comput. Phys. 1999. V. 148. P. 527–544. Article ID jcp.1998.6128
 25. *Laurenzi I.J., Bartels J.D., Diamond S.L.* A General Algorithm for Exact Simulation of Multicomponent Aggregation Processes // J. Comput. Phys. 2002. V. 177. № 2. P. 418–449.
<https://doi.org/10.1006/jcph.2002.7017>
 26. *Alfonso L., Raga G.B., Baumgardner D.* Monte Carlo simulations of two-component drop growth by stochastic coalescence // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2008. V. 8. P. 7289–7313.
<https://doi.org/10.5194/acpd-8-7289-2008>
 27. *Mott N., Davis E.* Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford: Oxford University Press., 2012. 605 p. ISBN: 9780199645336
 28. *Hu P.-A., Wang L., Yoon M., Zhang J., Feng W., Wang X., Wen Z., Idrobo J.C., Miyamoto Y., Geoghegan D.B., Xiao K.* Highly Responsive Ultrathin GaS Nanosheet Photodetectors on Rigid and Flexible Substrates // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 1649–1654.
<https://doi.org/10.1021/nl400107k>

29. *Late D.J., Liu B., Luo J., Yan A., Ramakrishna Matte H.S.S., Grayson M., Rao C.N.R., Dravid V.P.* GaS and GaSe Ultrathin Layer Transistors // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 26. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1002/adma.201201361>
30. *Harvey A., Backes C., Gholamvand Z., Hanlon D., McAteer D., Nerl H.C., Hannah C., McGuire E., Seral-Ascaso A., Ramasse Q.M., McEvoy N., Winters S., Berner N.C., McCloskey D., Donegan J.F., Duesberg G.S., Nicolosi V., Coleman J.N.* Preparation of Gallium Sulfide Nanosheets by Liquid Exfoliation and Their Application as Hydrogen Evolution Catalysts // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 9. P. 3483–3493.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00910>
31. *Zhang C.J., Liu X., Nicolosi V.* Synthesis and Physicochemical Properties of Two-Dimensional Gallium Sulfide Crystals // *Bioenergetics* 2016. V. 5. № 1. 221.
<https://doi.org/10.4172/2167-7662.1000221>
32. *Hu P.-A., Wen Z., Wang L., Tan P., Xiao K.* Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors // *ACS Nano.* 2012. V. 6. № 7. P. 5988–5994.
<https://doi.org/10.1021/nn300889c>
33. *Yuan B., Egnér T.K., Venditti V., Cademartiri L.* Sustainable scalable synthesis of sulfide nanocrystals at low cost with an ionic liquid sulfur precursor // *Nature Communications.* 2018. V. 9:407.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-06549-8>
34. *Barrett M., McNamara M., Hao H.-X., Barrett P., Glennon B.* Supersaturation tracking for the development, optimization and control of crystallization processes. // 2010. V. 88. № 8. P. 1108–1119.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.02.010>
35. *Smoluchowski N.V.* Versuche in der mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen // *Z. Phys. Chem.* 1916. V. 92. P. 129–168.
36. *Lushnikov A.A.* Evolution of coagulating systems: III. Coagulating mixtures // *J. Colloid Interface Sci.* 1976. V. 54. Is. 1. P. 94–101.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90288-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90288-5)
37. *Ziff R.M.* Kinetics of polymerization // *J. Statist. Phys.* 1980. V. 23. № 2. P. 241–263.
<https://doi.org/10.1007/bf01012594>
38. *Smit D.J., Hounslow M.J., Paterson W.R.* Aggregation and gelation – I. Analytical solutions for CST and batch operation // *Chem. Engng Sci.* 1994. V. 49. № 7. P. 1025–1035.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)80009-x](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)80009-x)
39. *Aldous D.J.* Deterministic and Stochastic Models for Coalescence (Aggregation and Coagulation): A Review of the Mean-Field Theory for Probabilists // *Bernoulli.* 1999. V. 5. № 1. P. 3–48.
40. *van Embden J., Chesman, A.S.R., Jasieniak J.J.* The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 7. P. 2246–2285.
<https://doi.org/10.1021/cm5028964>
41. *Reiss P., Carrière M., Lincheneau C., Vaure L., Tamang S.* Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials // *Chem. Rev.* 2016. *acs.chemrev.6b00116.*
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00116>