

# Кристаллическая структура наноструктурированных пленок PbS при температурах 293–423 К

© С.И. Садовников, А.А. Ремпель

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2008 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2009 г.)

Методом рентгеновской дифракции изучена кристаллическая структура пленок сульфида свинца, полученных методом гидрохимического осаждения. Толщина синтезированных пленок  $\sim 100$  nm, размер областей когерентного рассеяния  $\sim 70$  nm, величина микронапряжений  $\sim 0.20\%$ . Впервые установлено, что синтезированные пленки PbS и те же пленки, отожженные в интервале температур 293–423 К, имеют кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) кристаллическую структуру, отличающуюся от структуры типа  $B1$ . В кристаллической решетке обнаруженной структуры атомы серы размещаются не только в позициях  $4(b)$ , но и в позициях  $8(c)$ . Степени заполнения позиций  $4(b)$  и  $8(c)$  атомами  $S$  равны  $\sim 0.84$  и  $\sim 0.08$  соответственно.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 09-03-00039а) и программу Президиума РАН № 27 за финансовую поддержку.

PACS: 61.46.-w, 64.70.Nd, 68.55.-a, 81.15.Lm

## 1. Введение

В нормальных условиях сульфид свинца является узкозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны 0.4 eV, прямые переходы) и имеет кубическую структуру  $B1$ . Благодаря узкой запрещенной зоне и высокой фоточувствительности в инфракрасном диапазоне сульфид свинца и покрытия на его основе хорошо изучены и используются в качестве температурно-чувствительных датчиков, детекторов в инфракрасной области спектра (от 850 до 3100 nm), фотоумножителей, фоторезисторов и селективных сенсоров на основе ионов свинца [1–3].

При уменьшении размера зерен сульфида свинца до нескольких десятков нанометров и менее происходит значительное изменение его свойств. Это обусловило повышенный интерес к PbS, поскольку пленки на основе нанокристаллического сульфида свинца по свойствам могут заметно отличаться от толстых крупнозернистых пленок. Использование нанокристаллического PbS создает возможности для улучшения существующих приборов и открывает перспективу создания более чувствительных ИК-сенсоров, детекторов и датчиков.

Известно, что переход сульфидов в наносостояние сопровождается не только трансформацией их свойств, вызванной размерными эффектами, но и структурными изменениями. Так, сульфид кадмия в виде монокристаллов и крупнозернистых порошков имеет кристаллические структуры гексагонального вюрцита (тип  $B4$ ) [4] или кубического сфалерита (тип  $B3$ ) [5,6]. Однако структура CdS в тонких пленках, нано- и ультрадисперсных порошках не совпадает с кристаллической структурой этих двух модификаций. Недавно было показано [7,8], что наночастицы CdS имеют специфическую разупорядоченную структуру со случайным чередованием плотноупа-

кованных атомных плоскостей, причем средняя решетка такой неупорядоченной плотноупакованной структуры описывается пространственной группой  $P6/mmm$ .

Сведения о кристаллической структуре пленок сульфида свинца тоже неоднозначны. Обычно полагают, что пленки PbS имеют кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуру типа  $B1$ . Изучение пленок PbS в работе [9] обнаружило, что с ростом температуры до 375 К относительная интенсивность дифракционного отражения (220) увеличивается по сравнению с интенсивностью отражения (200). Это дало основание предположить, что при 375 К в пленке PbS происходит слабый фазовый переход из структуры типа  $B1$  в кубическую (пр. гр.  $F43m$ ) структуру типа  $B3$ , причем при температуре 300 К фаза со структурой  $B3$  является метастабильной и может существовать наряду с фазой, имеющей структуру типа  $B1$ . Предположение о переходе  $PbS_{B1} \rightarrow PbS_{B3}$  при температуре 375 К означает, что фаза со структурой  $B3$  является более высокотемпературной по сравнению с фазой со структурой  $B1$  и, следовательно, должна сохраняться при нагреве. Однако уже при температуре 475 К соотношение интенсивностей отражений (200) и (220) меняется на обратное, что противоречит предположению, сделанному в работе [9]. Кроме того, авторы [9] приняли, что часть атомов Pb занимает позиции  $4(b)$  с координатами  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ , но такие позиции в структуре типа  $B3$  вообще отсутствуют, хотя они имеются в пространственной группе  $F\bar{4}3m$ . Для сохранения состава сульфида степени заполнения позиций  $4(a)$  и  $4(b)$  атомами Pb были приняты равными 0.75 и 0.25 соответственно. Таким образом, в работе [9] структура пленки PbS является кубической, но не относится к структурному типу  $B3$ , как ошибочно заявлено в этой работе.

Структуры типа *B1* и *B3* являются кубическими и в дифракционном эксперименте дают один и тот же набор отражений, поэтому при одинаковом периоде решетки выявить наличие той или иной структуры или обеих сразу можно только количественным анализом соотношения интенсивностей отражений. Это достаточно сложная задача, требующая съемки рентгенограмм пленок с высоким накоплением сигнала и большим разрешением. Дополнительным усложняющим фактором является уширение отражений вследствие малого размера кристаллитов в пленках.

В связи с этим в настоящей работе влияние температуры на изменение структуры нанокристаллических пленок PbS с учетом величины микронапряжений и размеров кристаллитов в пленке исследовалось *in situ*.

## 2. Образцы и методики экспериментов

Пленки сульфида свинца, нанесенные на стеклянные подложки, получали химическим осаждением из водных растворов. От различных методов синтеза пленок (электроосаждение, спрей-пиролиз, микроволновое нагревание) химическое осаждение сульфидов отличается тем, что не требует сложного экспериментального оборудования и позволяет получать высококачественные покрытия с большой площадью.

Для гидрохимического осаждения PbS осуществляли реакцию между водорастворимым ацетатом свинца  $Pb(OAc)_2$  и диамидом тиоугольной кислоты  $(NH_2)_2CS$ , который в щелочном растворе, содержащем цитрат и гидроксид натрия  $Na_3Cit$  и  $NaOH$ , играл роль сульфидизатора. В результате гидролиза  $N_2H_4CS$  в растворе появляются сульфид-ионы и начинается образование и осаждение сульфида [10]. Реакцию осаждения проводили в жидкостном термостате ТЖ-ТС-01 в водных щелочных растворах системы  $Pb(OAc)_2-Na_3Cit-NaOH-(NH_2)_2CS$  при  $pH = 12$  и температуре  $T = 325$  К. Для контроля величины  $pH$  использовали иономер  $pH/$ Ion Meter SyberScan 2100 (Eutech Instruments) с программным обеспечением CyberComm Pro DAS Software. Начальные концентрации реагентов составляли  $[Pb(OAc)_2] = 0.005$  mol/l,  $[(NH_2)_2CS] = 0.025$  mol/l,  $[Na_3Cit] = 0.025$  mol/l.

Полученные пленки сульфида свинца толщиной  $\sim 100$  nm отжигали на воздухе при температуре от 293 до 423 К с шагом по температуре 30–40 К. Контроль химического состава пленок показал, что после отжига он не изменился, т. е. окисления не происходило. После нагрева до 423 К пленку охлаждали на воздухе до 293 К, затем снова нагревали ее до 393 К для установления воспроизводимости результатов. В процессе отжиговых экспериментов с помощью дифракционного анализа *in situ* следили за изменением структуры нанокристаллической пленки PbS. Дифракционные измерения пленок проводили методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре Philips X'Pert в  $CuK_{\alpha_{1,2}}$ -излучении в ин-

тервале углов  $2\theta$  от 18 до 90°С с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.016^\circ$  в секунду и большим временем экспозиции  $\sim 500$  s в каждой точке. Напряжение и сила тока во время эксперимента были равны 40 kV и 35 mA соответственно. Дифрактометр Philips X'Pert был оборудован позиционно-чувствительным быстродействующим секторным детектором X'Celerator, который представляет собой интегральное устройство из нескольких параллельных детекторов [11,12]. Благодаря этому детектор X'Celerator фиксирует интенсивность отражения не в отдельной точке, как обычный пропорциональный счетчик-детектор, а в диапазоне углов  $2\theta$  шириной  $7.2^\circ$ . Например, если измерение начинается от  $18^\circ$ , то в начальный момент детектор захватывает интервал углов  $14.4-21.6^\circ$  и начинает перемещаться в область больших углов. К моменту, когда детектор сканирует интенсивность отражения в интервале углов от  $18.0$  до  $25.2^\circ$ , время выдержки в точке  $18^\circ$  при шаге  $0.016^\circ$  достигает уже 450 s. В результате продолжительность измерения рентгенограммы пленки сокращалась примерно в 100 раз (с 600–700 h при использовании обычного детектора до 7–8 h с детектором X'Celerator) без потери качества разрешения. Определение фазового состава образцов и параметров кристаллической решетки различных фаз, а также окончательное уточнение структуры пленок проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [13]. Для описания профиля дифракционных отражений использовали функцию псевдо-Фойгт

$$V(\theta) = cA \left[ 1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2}{\theta_L^2} \right]^{-1} + (1 - c)A \exp \left[ -\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\theta_G^2} \right], \quad (1)$$

являющуюся суперпозицией функции Лоренца (первое слагаемое) и Гаусса (второе слагаемое). В (1)  $c$  — относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность отражения,  $\theta_L$  и  $\theta_G$  — параметры распределений Лоренца и Гаусса соответственно,  $A$  — нормирующий множитель интенсивности,  $\theta_0$  — положение максимума функции псевдо-Фойгт. Поскольку при измерении рентгеновского спектра использовалось излучение с двумя длинами волн ( $CuK_{\alpha_1}$  и  $CuK_{\alpha_2}$ ), каждый рефлекс был дублетным и для его описания использовали две функции псевдо-Фойгт (1).

Если в функции псевдо-Фойгт  $\theta_L = \theta_G = b$  и  $\theta_0 = 0$ , то при любом значении параметра  $b$  точное значение полной ширины отражения на половине высоты FWHM (full width at half maximum) определяется решением нелинейного уравнения (1), когда  $V(\theta) = A/2$ . Уравнение (1) не имеет точного аналитического решения, но, как показано в [14,15], хорошим приближением решения является выражение

$$FWHM(2\theta) = b(2.355 - 0.276c - 0.079c^2). \quad (2)$$

Экспериментальные дифракционные отражения пленок были заметно уширены. Величину уширения определяли сравнением ширины каждого отражения с инструментальной шириной этого отражения или, иначе говоря, с функцией разрешения  $FWHM_R$  рентгеновского дифрактометра

$$\beta(2\theta) = \sqrt{(FWHM_{\text{exp}})^2 - (FWHM_R)^2}. \quad (3)$$

Функция разрешения

$$FWHM_R(2\theta) = (u \operatorname{tg}^2 \theta + v \operatorname{tg} \theta + w)^{1/2} \quad (4)$$

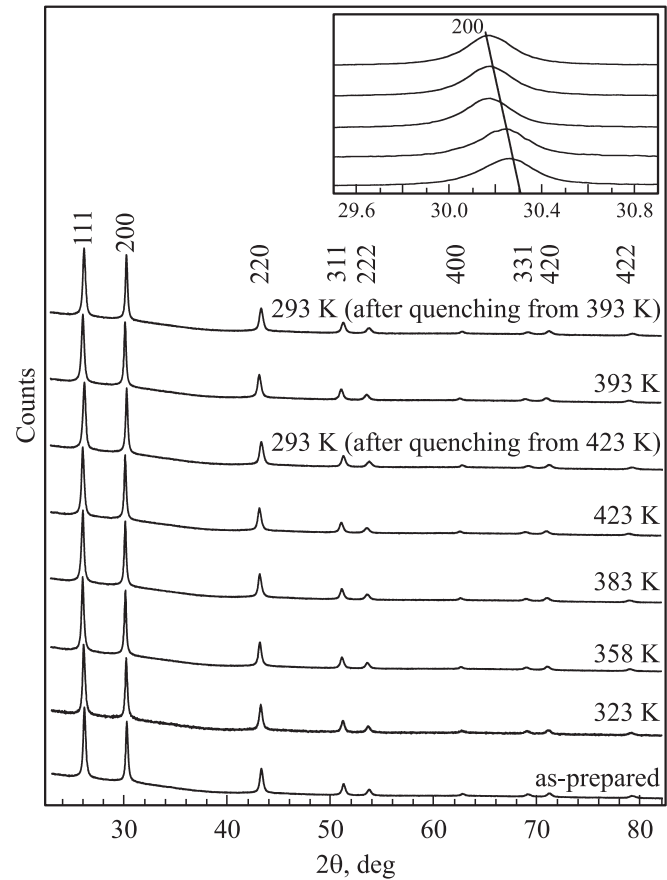
рентгеновского дифрактометра Philips X'Pert была определена в специальном дифракционном эксперименте на кубическом гексабориде лантана  $\text{LaB}_6$  (NIST Standard Reference Powder 660a) с периодом решетки  $a = 0.41569162$  nm. В хорошо отожженном и гомогенном крупнозернистом порошке  $\text{LaB}_6$  со средним размером частиц  $5 \mu\text{m}$ , выбранном в качестве эталона, отсутствуют причины, вызывающие физическое уширение дифракционных отражений (малый размер частиц, микронапряжения, неомогенность [16]), и наблюдается только инструментальное уширение дифракционных отражений. Аппроксимация экспериментальной зависимости  $FWHM_R(2\theta)$  дала следующие параметры инструментальной функции углового разрешения дифрактометра Philips X'Pert:  $u = 0.0023$ ,  $v = 0.0075$ ,  $w = 0.007$ .

### 3. Микроструктура пленок PbS

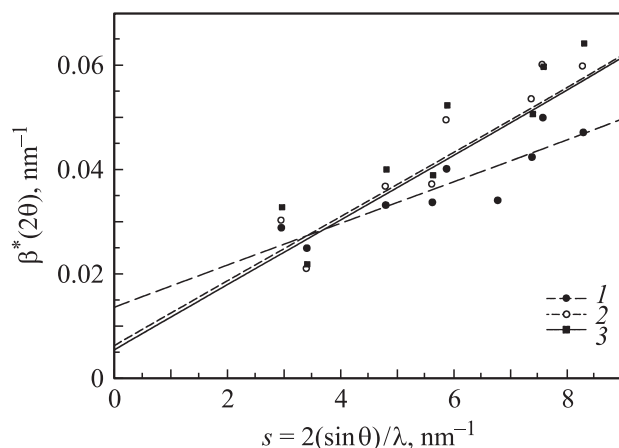
Рентгенограммы нанопленки PbS, полученные съемкой *in situ* при различных температурах, показаны на рис. 1. Из сопоставления экспериментальных рентгенограмм с инструментальной функцией разрешения (4) следует, что все наблюдаемые дифракционные отражения заметно уширены. Величину уширения  $\beta(2\theta)$  определяли по формуле (3).

При известной величине  $\beta(2\theta)$  можно методом Вильямса–Холла [17,18] оценить средний размер областей когерентного рассеяния  $\langle D \rangle$  и величину микронапряжений  $\varepsilon$ . Для этого строится зависимость приведенного уширения  $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$  от длины вектора рассеяния  $s = 2(\sin \theta) / \lambda$ . Средний размер областей когерентного рассеяния, который в первом приближении можно рассматривать как размер частиц, находят как  $\langle D \rangle = 1 / [\beta^*(2\theta)]_{s=0}$ , экстраполируя зависимость  $\beta^*(s)$  на значение  $s = 0$ , а величину микронапряжений определяют из угла наклона  $\varphi$  зависимости  $\beta^*(s)$  как  $\varepsilon = [(\operatorname{tg} \varphi) / 2] \cdot 100\%$  [14–16].

На рис. 2 представлены зависимости приведенного уширения  $\beta^*(2\theta)$  от длины вектора рассеяния  $s$  для исходной пленки сульфида свинца, для той же пленки при температуре 423 К и после снижения температуры



**Рис. 1.** Рентгенограммы нанокристаллической пленки сульфида PbS, полученные *in situ* при различных температурах отжига. На вставке показано систематическое смещение рентгеновского отражения (200) при повышении температуры. Пленки осаждены на стеклянную подложку, излучение  $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ . Рентгенограммы приведены в одинаковом масштабе.



**Рис. 2.** Зависимости приведенного уширения  $\beta^*(2\theta)$  дифракционных отражений от величины вектора рассеяния  $s$ . 1 — исходная нанокристаллическая пленка сульфида свинца, 2 — при температуре 423 К, 3 — после снижения температуры до 293 К. Прямыми показана линейная аппроксимация зависимости  $\beta^*(s)$ .

**Таблица 1.** Изменение размера частиц наноструктурированной пленки PbS при температурах 293–423 К

$T$ , К	$\langle D \rangle$ , nm
293	70
323	100
358	135
383	170
423	175
293	180*
393	200**
293	200***

\* Размер частиц после снижения температуры от 423 до 293 К.

\*\* Размер частиц после повторного повышения температуры от 293 до 393 К.

\*\*\* Размер частиц после охлаждения от 393 до 293 К.

до 293 К. С учетом ошибки определения  $\text{FWHM}_{\text{exp}}$  приведенное уширение рассчитано с точностью  $\pm 0.005$ , а погрешность определения среднего размера частиц при всех исследуемых температурах составляет  $\pm 10$  nm. Из рис. 2 видно, что с ростом температуры средний размер частиц возрастает от 70 nm (исходное состояние) до 175 nm (423 К). При снижении температуры от 423 до 293 К размер частиц не меняется, но немного увеличивается при последующем нагреве (табл. 1).

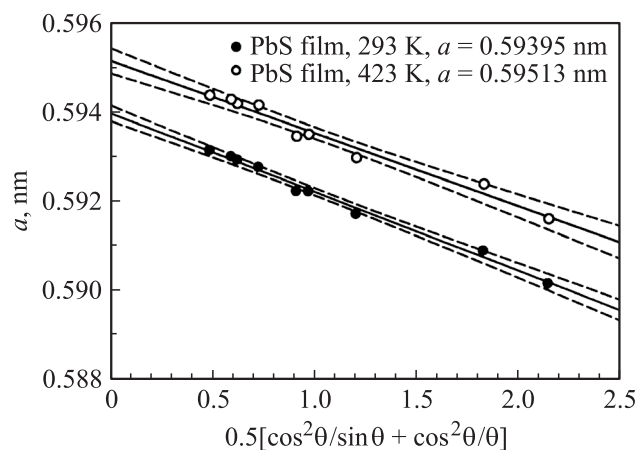
Величина микронапряжений в исходной нанокристаллической пленке PbS составляет  $\varepsilon = 0.20 \pm 0.05\%$  и увеличивается до  $\varepsilon = 0.30 \pm 0.05\%$  при 383 К. При последующем изменении температуры величина микронапряжений не меняется, оставаясь равной 0.35%. Известно, что в крупнокристаллических материалах микронапряжения уменьшаются с ростом температуры отжига. Сохранение неизменной величины микронапряжений в нанопленке PbS означает, что отжиг пленки в изученном температурном интервале не влияет на источник микронапряжений, который, скорее всего, связан с особенностями структуры. Обсудим эти особенности.

#### 4. Особенности кристаллической структуры пленок PbS

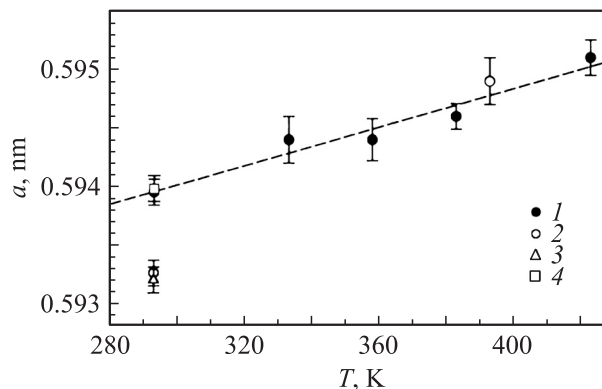
Аппроксимация дифракционных отражений функцией (1) позволила точно определить положение максимума  $\theta_0$  каждого отражения. По найденным значениям  $\theta_0$  в соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга были вычислены межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  и для каждого рефлекса рассчитан период кубической кристаллической решетки  $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ . Систематическая ошибка определения периода  $a$ , связанная с неидеальностью установки образца при измерении рентгенограммы, была нивелирована с помощью экстраполяционной функции Нельсона–Райли  $0.5[\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta]$  [19]. Экстраполяция на угол  $\theta = 90^\circ$  показала, что сульфид свинца

имеет период  $a = 0.59395 \pm 0.00015$  nm при комнатной температуре и  $a = 0.59513 \pm 0.00015$  nm при 423 К (рис. 3). Изменение периода решетки при нагреве приводит к смещению максимума рентгеновских отражений. В качестве примера на рис. 1 (вставка) показано изменение положения рентгеновского отражения (200) пленки нанокристаллического сульфида свинца при увеличении температуры. Таким образом, сульфид свинца при температуре 423 К имеет период решетки примерно на 1.2 pm больше, чем при комнатной температуре.

На рис. 4 показано изменение периода решетки  $a$  в зависимости от температуры  $T$ : с учетом ошибки



**Рис. 3.** Определение периода решетки нанокристаллической пленки сульфида свинца при температурах 293 и 423 К экстраполяцией на угол  $90^\circ$  с использованием функции Нельсона–Райли  $0.5[\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta]$ . Штриховыми линиями показан 95% доверительный интервал определения температурной зависимости  $a(T)$ .



**Рис. 4.** Влияние температуры на период  $a$  решетки нанокристаллической пленки сульфида свинца. 1 — изменение периода  $a$  при повышении температуры от 293 до 423 К, 2 — период решетки, измеренный при 293 К после охлаждения пленки и при температуре контрольного нагрева, равной 393 К, 3 — период решетки, измеренный при 293 К после охлаждения от температуры контрольного нагрева, 4 — период решетки, измеренный при 293 К спустя шесть месяцев после проведения отжига пленки.

измерений зависимость  $a(T)$  в интервале температур от 293 до 423 К можно признать линейной. Согласно [20], коэффициент термического расширения поликристаллического сульфида свинца при 300 К равен  $\alpha = 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а тот же коэффициент  $\alpha$ , рассчитанный нами для пленки PbS, составил  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Различие коэффициентов  $\alpha$  связано, скорее всего, с методом измерения: литературное значение коэффициента  $\alpha$  получено прямым измерением теплового расширения образца PbS, а в настоящей работе величина  $\alpha$  найдена по изменению периода решетки.

Как видно из рис. 4, после нагрева до 423 К и охлаждения до 293 К период решетки снизился до  $a = 0.59326 \text{ nm}$ , что заметно меньше, чем период  $a = 0.59395 \text{ nm}$  исходной пленки. Последующее (после охлаждения до 293 К) контрольное повышение температуры до 393 К приводит к увеличению периода решетки до величины  $a = 0.59492 \text{ nm}$ , т.е. на величину  $\Delta a = 1.7 \text{ pm}$ . Такое большое изменение периода решетки PbS при повышении температуры в указанном интервале обнаружено впервые. Заметим, что период решетки исходной нанокристаллической пленки сульфида свинца, измеренный спустя шесть месяцев после исследования ее термической стабильности, вырос с  $0.59326$  до  $0.59395 \text{ nm}$  (рис. 4), т.е. до величины, равной периоду исходной (после синтеза) нанокристаллической пленки. Это позволяет считать, что исходное состояние пленки является равновесным для температуры 293 К.

Для выяснения причин наблюдаемых изменений периода решетки был проведен дополнительный анализ экспериментальных данных по интенсивности дифракционных отражений, позволяющий оценить возможность фазового перехода из кубической структуры типа B1 в кубическую структуру типа B3 или же в промежуточное состояние, в котором доля PbS со структурой типа B1 равна  $y$ , а доля PbS со структурой типа B3 равна  $(1 - y)$ .

В общем случае измеряемая интенсивность  $i$ -го структурного отражения  $(hkl)$  равна [21–24]

$$I_i = KF_{hkl}^2 P_{hkl} PLG(\theta) f_T, \quad (5)$$

где  $K$  — постоянная прибора,  $F_{hkl}^2$  — структурный фактор,  $P_{hkl}$  — фактор повторяемости,  $PLG(\theta)$  — угловой множитель интенсивности,  $f_T$  — температурный фактор.

Поскольку структуры типа B1, B3 и предполагаемая промежуточная структура являются кубическими, коэффициенты  $K$ ,  $P_{hkl}$ ,  $PLG(\theta)$  и  $f_T$  для них при прочих равных условиях одинаковы, и только структурный фактор  $F_{hkl}^2$  является переменной величиной.

Структурный фактор  $F_{hkl}^2$ , входящий в формулу (5), является квадратом структурной амплитуды

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \quad (6)$$

и в тригонометрической форме имеет общий вид

$$F_{hkl}^2 = \left[ f_j \cos[2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \right]^2 + \left[ \sum_j f_j \sin[2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \right]^2, \quad (7)$$

где  $x_j, y_j, z_j$  — координаты  $j$ -го атома,  $f_j$  — атомный фактор рассеяния. Суммирование в (6) и (7) ведется по всем атомам элементарной ячейки рассматриваемой кристаллической структуры.

В базисе элементарной ячейки сульфида свинца со структурой B1 (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) находится восемь атомов, из них четыре атома Pb в позициях 4(a) с координатами (000), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2) и четыре атома S в позициях 4(b) с координатами (1/2 1/2 1/2), (0 0 1/2), (0 1/2 0) и (1/2 0 0). Если атомные факторы рассеяния атомов свинца и серы равны  $f_{\text{Pb}}$  и  $f_{\text{S}}$ , то структурный фактор для структуры типа B1, рассчитанный по формуле (7), имеет вид

$$F_{B1}^2 = \left\{ f_{\text{Pb}} [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] + f_{\text{S}} [\cos \pi(h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l] \right\}^2. \quad (8)$$

В элементарной ячейке PbS со структурой B3 (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) четыре атома свинца занимают позиции 4(a) с теми же координатами (000), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), что и в структуре B1. Что касается четырех атомов серы, то они занимают позиции 4(c) с координатами (1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4) и (1/4 3/4 3/4). В соответствии с этим структурный фактор для сульфида свинца со структурой B3 равен

$$F_{B3}^2 = \left\{ f_{\text{Pb}} [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] + f_{\text{S}} \left[ \cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) \right] \right\}^2 + f_{\text{S}}^2 \left[ \sin \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) \right]^2. \quad (9)$$

Если пленка двухфазна и относительное содержание в ней фазы со структурой B1 равно  $y$ , а фазы со структурой B3 равно  $(1 - y)$ , то интенсивность произвольного отражения  $I_i$  является суперпозицией интенсивностей одноименных отражений структур B1 и B3. В такой двухфазной пленке атомы серы с вероятностью  $y$  занимают неметаллические позиции структуры B1 и с

вероятностью  $(1 - y)$  занимают неметаллические позиции структуры  $B3$ . В этом случае структурный фактор является суперпозицией структурных факторов фаз  $B1$  и  $B3$  и имеет вид

$$F_{B1+B3}^2 = \left\{ f_{Pb} \left[ 1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l) \right] + y f_S \left[ \cos \pi(h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l \right] + (1-y) f_S \left[ \cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) \right] \right\}^2 + \left\{ (1-y) f_S \left[ \sin \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) \right] \right\}^2. \quad (10)$$

Атомные факторы рассеяния свинца  $f_{Pb}$  и серы  $f_S$  рассчитывали по формуле

$$f = \sqrt{(f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2}. \quad (11)$$

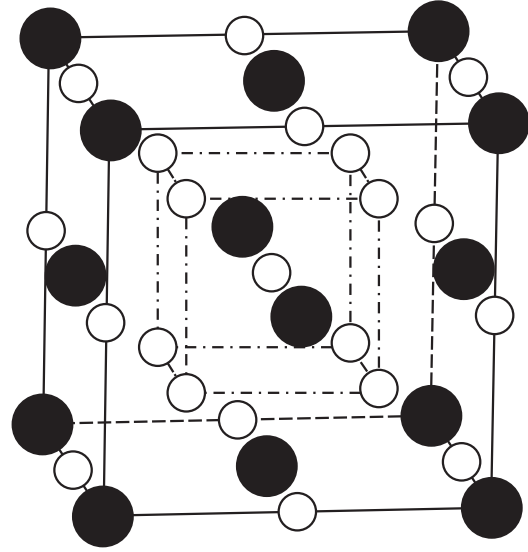
в которой  $f_0$  определяется уравнением

$$f_0 \equiv f \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left( -\frac{b_i \sin \theta}{\lambda^2} \right) + c. \quad (12)$$

В формулах (11) и (12) дисперсионные поправки  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  для вычисления атомной функции рассеяния рентгеновского  $CuK\alpha$ -излучения и значения коэффициентов  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c$  для свинца и серы взяты из международных кристаллографических таблиц [25].

Из формул (8)–(10) следует, что структурные факторы  $F_{hkl}^2$  отражений (220), (400), (422) в структурах типа  $B1$  и  $B3$  одинаковы; структурные факторы отражений (111), (311), (331) в структуре  $B3$  больше, чем структурные факторы тех же отражений в структуре  $B1$ , а для отражений (200), (222), (420) меньше, чем в структуре  $B1$ . Как видно из рис. 1, наиболее интенсивными и пригодными для сравнения являются отражения (111), (200) и (220). Таким образом, если при изменении температуры и прочих равных условиях относительная интенсивность отражения (111) растет при неизменной относительной интенсивности отражения (220), это указывает на увеличение содержания в пленке фазы со структурой  $B3$ .

Определение фазового состава, параметров кристаллической решетки возможных кубических фаз и окончательное уточнение структуры пленок PbS, соответствующей разным температурам от 293 до 423 К, выполняли с помощью программного пакета X'Pert Plus [13]. Для оценки справедливости структурных мо-



**Рис. 5.** Позиции атомов свинца (темный кружок) и серы (светлый кружок) в структуре пленки PbS (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Степени заполнения позиций 4(b) и 8(c) атомами серы составляют  $\sim 0.84$  и  $\sim 0.08$  соответственно. Позиции 8(c) соединены внутри элементарной ячейки штрихпунктирными линиями.

делей использовали фактор достоверности Ритвелда [26]

$$R_I = \frac{\sum_{i=1}^N |I_{\text{exp}(i)} - I_{\text{calc}(i)}|}{\sum_{i=1}^N |I_{\text{exp}(i)}|},$$

где  $I_{\text{exp}(i)}$  и  $I_{\text{calc}(i)}$  — экспериментальная и расчетная интенсивности  $i$ -го отражения соответственно. Минимизация экспериментальных рентгенограмм в приближении двухфазной пленки дала величину  $y = 0.90 \pm 0.02$  и лучшую сходимость ( $R_{I(B1+B3)} = 0.04$ ), чем минимизация в приближении того, что пленка содержит одну фазу со структурой  $B1$  или  $B3$  ( $R_{I(B1)} = 0.05$  и  $R_{I(B3)} = 0.12$  соответственно). Вместе с тем из минимизации следует, что периоды фаз со структурами  $B1$  и  $B3$  абсолютно одинаковы. С физической точки зрения это маловероятно и указывает на то, что пленка PbS однофазна, но ее структура отличается от структур типа  $B1$  и  $B3$ , хотя и сходная с ними.

Равновесной структурой сульфида свинца является кубическая структура типа  $B1$  с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ , а основной фазой пленки PbS в двухфазной модели тоже является фаза со структурой  $B1$ . Поэтому можно предположить, что реальная структура пленки PbS по-прежнему относится к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ , но атомы серы в ней размещаются не только в октаэдрических междуузлиях (в позициях 4(b)), но и в тетраэдрических междуузлиях (в позициях 8(c)) (рис. 5). В такой структуре пленки PbS вероятности заполнения атомами S позиций 4(b) и 8(c) равны  $y$  и  $(1 - y)/2$  соответственно. Позиции 8(c) кубической кристаллической решетки с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  имеют следующие координаты:  $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ ,  $(3/4 \ 3/4 \ 1/4)$ ,  $(3/4 \ 1/4 \ 3/4)$ ,  $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$ ,  $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$ ,  $(3/4 \ 1/4 \ 1/4)$ ,  $(1/4 \ 3/4 \ 1/4)$  и  $(1/4 \ 1/4 \ 3/4)$ .



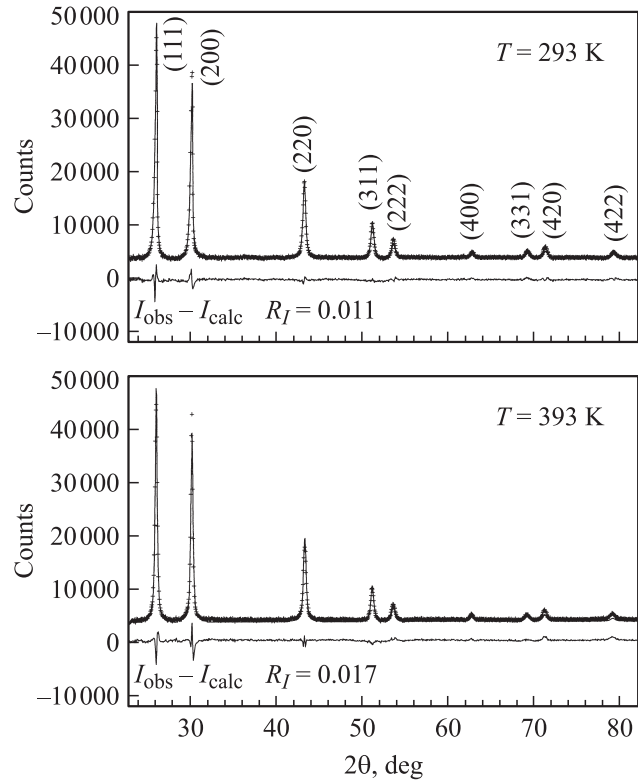
С учетом координат позиций 4(a), занятых атомами Pb, и позиций 4(b) и 8(c), с вероятностями  $y$  и  $(1 - y)/2$  занятых атомами S, структурная амплитуда предполагаемой кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) фазы имеет вид

$$\begin{aligned}
 F = f_{Pb} & \left\{ 1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] \right. \\
 & + \left. \exp[-i\pi(k+l)] \right\} + y f_S \left\{ \exp[-i\pi(h+k+l)] \right. \\
 & + \left. \exp(-i\pi h) + \exp(-i\pi k) + \exp(-i\pi l) \right\} \\
 & + [(1-y)f_S/2] \left\{ \exp[-i\pi(h+k+l)/2] \right. \\
 & + \exp[-i\pi(3h+3k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+k+3l)/2] \\
 & + \exp[-i\pi(h+3k+3l)/2] + \exp[-i\pi(3h+3k+3l)/2] \\
 & + \exp[-i\pi(h+k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+3k+l)/2] \\
 & \left. + \exp[-i\pi(3h+k+l)/2] \right\}. \quad (13)
 \end{aligned}$$

При известной структурной амплитуде (13) можно легко получить структурный фактор  $F^2$  кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) фазы пленки PbS

$$\begin{aligned}
 F^2 = & \left\{ f_{Pb} \left[ 1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l) \right] \right. \\
 & + y f_S \left[ \cos \pi(h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l \right] \\
 & + \frac{1-y}{2} f_S \left[ \cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) \right. \\
 & + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) \\
 & + \cos \frac{\pi}{2}(3h+3k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k+l) \\
 & \left. + \cos \frac{\pi}{2}(h+3k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+k+3l) \right] \left. \right\}^2 \\
 & + \left\{ \frac{1-y}{2} f_S \left[ \sin \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) \right. \right. \\
 & + \sin \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) \\
 & + \sin \frac{\pi}{2}(3h+3k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+k+l) \\
 & \left. \left. + \sin \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(h+k+3l) \right] \right\}^2. \quad (14)
 \end{aligned}$$

На рис. 6 в качестве примера показаны экспериментальные рентгенограммы пленок PbS, измеренные *in situ* при температурах 293 и 393 К, и рентгенограммы, рассчитанные в приближении новой кубической структуры



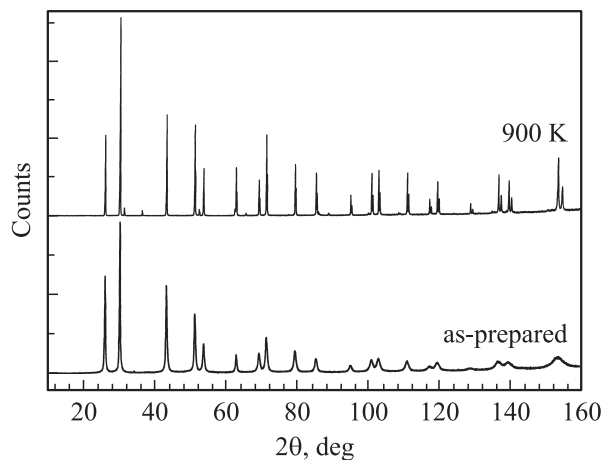
**Рис. 6.** Экспериментальные (крестики) и расчетные (сплошная линия) рентгенограммы пленки PbS, полученные *in situ* при 293 и 393 К. Для большей наглядности показана только каждая третья экспериментальная точка. В нижней части рисунков приведены разности ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) экспериментальной и расчетной рентгенограмм. Излучение  $CuK_{\alpha 1,2}$ .

пленки, в которой атомы серы размещаются не только в октаэдрических позициях 4(b), но и в тетраэдрических позициях 8(c). Минимизация экспериментальных рентгенограмм пленок PbS показала, что при всех температурах от 293 до 423 К степени заполнения атомами S позиций 4(b) и 8(c) равны  $\sim 0.84$  и  $\sim 0.08$  соответственно (табл. 2). Величина фактора сходимости  $R_I$  для всех рентгенограмм не превышала 0.017.

В кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуре сульфида свинца PbS радиусы октаэдрического и тетраэдрического междоузлий равны  $r_{octa} = a/2 - r_{Pb}^{2+}$  и  $r_{tetra} = a\sqrt{3}/4 - r_{Pb}^{2+}$  соответственно. Период решет-

**Таблица 2.** Кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структура наноструктурированной пленки PbS при температуре 293 К ( $a = 0.59395$  nm)

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
		$x/a$	$y/b$	$z/c$	
Pb	4(a)	0	0	0	1
S	4(b)	0.5	0.5	0.5	0.84
S	8(c)	0.25	0.25	0.25	0.08



**Рис. 7.** Рентгенограммы синтезированного нанокристаллического порошка PbS и того же порошка после отжига при 900 К в течение 2 h. Порошки содержат только фазу со структурой *B1*. Излучение  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ .

ки изученной пленки PbS равен 0.5940 nm, радиусы ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$  равны 0.121 и 0.184 nm [27]. С учетом этого радиусы октаэдрического и тетраэдрического междоузлий имеют величину  $\sim 0.176$  и  $\sim 0.136$  nm. Поскольку  $r_{\text{S}^{2-}}^2 > r_{\text{tetra}}$ , размещение иона  $\text{S}^{2-}$  в тетраэдрическом междоузлии будет приводить к значительным смещениям четырех ближайших атомов Pb, что и наблюдается экспериментально: величина микронапряжений  $\epsilon$  в пленках составляет от 0.20 до 0.30%. Ясно также, что в случае заполнения ионом серы тетраэдрического междоузлия по меньшей мере одно из соседних октаэдрических междоузлий окажется незаполненным.

Дополнительно были изучены фазовый состав и кристаллическая структура порошка сульфида свинца, полученного методом химического осаждения. Рентгенограммы были измерены для исходного (после синтеза) нанокристаллического порошка PbS и для того же порошка после отжига при температуре 900 К в течение 2 h (рис. 7). Отжиг проводили в вакуумированной кварцевой ампуле, остаточное давление составляло  $10^{-4}$  Pa. Как видно из рис. 7, дифракционные отражения исходного порошка сильно уширены вследствие малого размера частиц, тогда как на рентгенограмме отожженного порошка все отражения узкие, уширение практически отсутствует. Уточнение структуры с помощью программного пакета X'Pert Plus показало, что исходный нанокристаллический и отожженный крупнозернистый порошки PbS содержат только одну кубическую сульфидную фазу со структурой типа *B1*, что подтверждается малой величиной фактора  $R_I$  (0.019 для исходного нанопорошка и 0.024 для порошка после отжига при 900 К). Таким образом, новая кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) фаза сульфида свинца наблюдается только в тонких наноструктурированных пленках.

## 5. Заключение

Результаты проведенного исследования показывают, что реальная структура изученных наноструктурированных пленок сульфида свинца отличается от известной структуры типа *B1*. Обнаруженная новая структура пленок PbS является кубической, принадлежит к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  и сохраняет стабильность при длительном отжиге в интервале температур от 293 до 423 К. Особенностью обнаруженной структуры является размещение атомов серы в октаэдрических (позиции 4(*b*)) и тетраэдрических (позиции 8(*c*)) междоузлиях гранецентрированной кубической подрешетки, образованной атомами свинца. Степени заполнения позиций 4(*b*) и 8(*c*) атомами серы составляют  $\sim 0.84$  и  $\sim 0.08$  соответственно. Отсутствие сверхструктурных отражений указывает на то, что размещение атомов серы на позициях каждого типа является статистическим.

Авторы признательны Н.С. Кожевниковой за помощь в синтезе пленок, А. Магерлю (A. Magerl) за предоставленную возможность проведения дифракционного эксперимента и А.И. Гусеву за полезное обсуждение полученных результатов.

## Список литературы

- [1] G. Bauer, H. Clemens. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S122 (1990).
- [2] H. Preier. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S12 (1990).
- [3] А.А. Ремпель. *Успехи химии* **76**, 474 (2007).
- [4] J. Zhang, L. Sun, S. Liao, C. Yan. *Solid State Commun.* **124**, 45 (2002).
- [5] H. Metin, R. Esen. *J. Cryst. Growth* **258**, 141 (2003).
- [6] G.S. Wu, X.Y. Yuan, T. Xie, G.C. Xu, L.D. Zhang, Y.L. Zhung. *Mater. Lett.* **58**, 794 (2004).
- [7] А.С. Ворох, А.А. Ремпель. *ФТТ* **49**, 143 (2007).
- [8] А.С. Ворох, А.А. Ремпель. *ДАН* **413**, 743 (2007).
- [9] S.B. Qadri, A. Singh, M. Yousuf. *Thin Solid Films* **431–432**, 506 (2003).
- [10] Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. *Физическая химия водных растворов*. УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2006). 148 с.
- [11] Philips Analytical. *J. Appl. Cryst.* **34**, 538 (2001).
- [12] R.W. Morton, D.E. Simon, J.J. Gislason, S. Taylor. *Adv. X-ray Analysis* **46**, 80 (2003).
- [13] X'Pert Plus Version 1.0 Koninklijke Philips Electronics N.V.
- [14] А.С. Курлов, А.И. Гусев. *Физика и химия стекла* **33**, 383 (2007).
- [15] А.И. Гусев, А.С. Курлов. *Металлофизика и новейшие технологии* **30**, 679 (2008).
- [16] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. 2-е изд. Физматлит, Москва (2007). 416 с.
- [17] W.H. Hall. *Proc. Phys. Soc. London. A* **62**, 741 (1949).
- [18] W.H. Hall, G.K. Williamson. *Proc. Phys. Soc. London B* **64**, 937 (1951).
- [19] J.B. Nelson, D.P. Riley. *Proc. Phys. Soc. London* **57**, 160 (1945).



- [20] С.И. Новикова, Н.Х. Абрикосов. ФТТ **5**, 1913 (1963).
- [21] R.W. James. The optical principles of the diffraction of X-rays. Bell & Sons Ltd, London (1954). 624 p.
- [22] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.A. Magerl. Disorder and order in strongly non-stoichiometric compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–London (2001), 607 p.
- [23] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, Москва (2007). 856 с.
- [24] А.А. Ремпель. Физика твердого тела. УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2007). 174 с.
- [25] International tables for X-ray crystallography. V.C. Mathematical, physical and chemical tables / Ed. A.J.C. Wilson. Kluwer Academic Publ., Dordrecht–Boston–London (1992). 883 p.
- [26] H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- [27] L. Pauling. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry. 3<sup>rd</sup> ed. Cornell University Press, Ithaca (1960). 433 p.