

# Эффекты легирования сульфида свинца серебром на решеточных и оптических свойствах твердых растворов $Pb_{1-x}Ag_xS$

© С.И. Садовников

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620990 Екатеринбург, Россия  
E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 27 сентября 2018 г.

В окончательной редакции 8 июля 2019 г.

Принята к публикации 10 июля 2019 г.

Получены однофазные ограниченные кубические твердые растворы  $Pb_{1-x}Ag_xS$  на основе PbS с металлической подрешеткой, легированной серебром. Максимальное относительное содержание серебра в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ag_xS$  доходит до  $x = 0.15$ . Методом дилатометрии в области температур 295–580 К впервые измерено термическое расширение полупроводниковых твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$ . Замещение атомов свинца атомами серебра в  $Pb_{1-x}Ag_xS$  приводит к понижению коэффициента термического расширения, связанному с изменением ангармонизма атомных колебаний и слабым увеличением упругих свойств. Для монокристаллических частиц PbS и твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  найдены пространственные распределения модуля упругости  $E$ , коэффициента Пуассона  $\mu$  и линейной сжимаемости  $\beta$  в зависимости от направления ( $hkl$ ). Измерены спектры отражения синтезированных порошков PbS,  $Ag_2S$  и  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и показано, что замещение свинца серебром в PbS сопровождается увеличением ширины запрещенной зоны.

**Ключевые слова:** твердые растворы, сульфиды свинца и серебра, термическое расширение, упругие и оптические свойства.

DOI: 10.21883/FTP.2019.12.48626.8988

## 1. Введение

Получение твердых растворов сульфидов, арсенидов и других полупроводников — один из способов регулирования свойств путем изменения состава. Узкозонный кубический сульфид свинца PbS с шириной запрещенной зоны  $E_g = 0.41–0.42$  эВ [1] и широкозонный моноклинный сульфид серебра  $Ag_2S$  с  $E_g = 0.89–0.91$  эВ [2] используются очень широко [3]. PbS применяется в фотодетекторах, термоэлектрических преобразователях, солнечных элементах и оптических переключателях,  $Ag_2S$  служит материалом для электронных и сенсорных устройств [3,4]. Получение твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  сульфидов свинца и серебра увеличивает возможность регулирования их электронных и решеточных свойств. Из-за разных кристаллических структур PbS и  $Ag_2S$  их взаимная растворимость мала: по данным [5], повторенным в [6], предельная растворимость  $Ag_2S$  в PbS при 970 К не превышает 0.4 мол%. Однако авторы [7] сумели получить твердые растворы  $Pb_{1-x}Ag_xS$ , в которых величина  $x$  менялась от 0 до 0.16. В работе [8] твердые растворы  $Pb_{1-x}Ag_xS$  с  $x$  до 0.025 получены вакуумным искровым плазменным спеканием (spark plasma sintering). Ограниченная растворимость  $Ag_2S$  в PbS позволяет говорить о легировании металлической подрешетки сульфида свинца серебром.

Сульфиды и сульфидные твердые растворы чаще всего используют в виде пленок на подложках, поэтому кроме электронных характеристик для их применения при повышенной температуре нужны данные о термическом расширении и упругих свойствах.

Согласно [9,10], коэффициент термического расширения  $\alpha$  поликристаллического PbS с кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структурой типа B1 при температуре 300 К равен  $(19–20) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , а по данным первопринципного расчета [11] при 300 К  $\alpha_{PbS} = 29.8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Нанопленка PbS с кубической структурой типа  $D0_3$  при 393 К имеет коэффициент расширения  $\sim 28 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [12]. По данным [13,14], коэффициент линейного термического расширения нанопленки PbS при температуре от 323 до 473 К составляет  $(37–39) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

Коэффициент термического расширения крупнокристаллического акантита  $\alpha$ - $Ag_2S$  равен  $\sim 20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [15]. Дилатометрические измерения теплового расширения крупнокристаллического сульфида серебра [16,17] показали, что при температуре 293–455 К, где существует акантит  $\alpha$ - $Ag_2S$ , коэффициент расширения  $\alpha$  растет от  $\sim 14 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 19 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , затем в области температуры превращения  $\alpha$ - $Ag_2S$ – $\beta$ - $Ag_2S$  наблюдается скачкообразное увеличение  $\alpha$  до  $\sim 29 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . При температуре от  $\sim 500$  до  $\sim 800$  К в области существования аргентита  $\beta$ - $Ag_2S$  средний коэффициент расширения растет от  $\sim 30 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 42 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Коэффициент термического расширения нанокристаллического сульфида серебра в  $\sim 1.3–1.4$  раза больше, чем  $\alpha$  крупнокристаллического сульфида.

Сведений о термическом расширении, упругих свойствах и ширине запрещенной зоны твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  в литературе нет. В связи с этим в данной работе впервые изучено термическое расширение PbS с металлической подрешеткой, легированной серебром, определены коэффициент термического расширения и

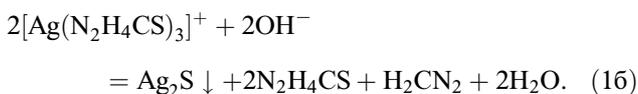
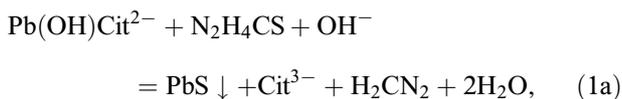
модуль упругости твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$ , измерены оптические спектры отражения.

## 2. Образцы и экспериментальные методы

Тонкодисперсные порошки сульфидов  $PbS$  и  $Ag_2S$  и сульфидных твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  синтезировали методом химического осаждения. Порошок  $PbS$  осаждали по методике [3,18] из водных растворов ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2 \equiv Pb(OAc)_2$  и сульфида натрия  $Na_2S$  в присутствии цитрата натрия  $Na_3C_6H_5O_7 \equiv Na_3Cit$  как стабилизатора дисперсности коллоидной системы, т.е. вещества, препятствующего агрегации коллоидных сульфидных частиц в более крупные и выпадению их в осадок. Концентрации реагентов в реакционной смеси были одинаковы и равны  $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Осаждение порошка  $Ag_2S$  проводили в темноте в нейтральной среде при  $pH \approx 7$  из водных растворов  $AgNO_3$  и  $Na_2S$  в присутствии  $Na_3Cit$  как стабилизатора по реакционной схеме, описанной ранее [3,19,20]. Осаждение проводили при избытке  $Na_2S$ , необходимом для синтеза сульфида серебра без примеси частиц металлического  $Ag$ . Концентрации  $AgNO_3$ ,  $Na_2S$  и  $Na_3Cit$  в реакционной смеси были равны  $0.050$ ,  $0.100$  и  $0.025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  соответственно.

Порошки твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  получали соосаждением  $PbS$  и  $Ag_2S$  из щелочных водных растворов ацетата свинца  $Pb(OAc)_2$ , нитрата серебра  $AgNO_3$ , тиокарбамида  $N_2H_4CS$  как сульфидизатора, гидроксида аммония  $NH_4OH$  и цитрата натрия  $Na_3Cit$  по методике [7]. С учетом комплексообразования соосаждение  $PbS$  и  $Ag_2S$  происходило по реакционным схемам



Во всех реакционных смесях концентрация  $NH_4OH$  составляла  $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , концентрации тиокарбамида и цитрата натрия были равны  $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Концентрации  $Pb(OAc)_2$  и  $AgNO_3$  в зависимости от состава синтезируемого твердого раствора меняли в интервалах  $0.01-0.05$  и  $0.001-0.015 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  соответственно. Попытка применить  $Na_2S$  как сульфидизатор оказалась неудачной из-за почти мгновенного осаждения сульфида  $Ag_2S$  вместо сульфидного твердого раствора  $Pb_{1-x}Ag_xS$ . Использование тиокарбамида позволило снизить скорость осаждения сульфида серебра благодаря образованию промежуточных комплексов  $[Ag(N_2H_4CS)_3]^+$ . Осаждение твердых растворов проводили при  $298 \text{ К}$  и  $pH$  от  $10$  до  $11$  в течение  $3 \text{ ч}$ .

Структуру полученных порошков исследовали на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в

$CuK_{\alpha 1,2}$ -излучении. Измерения проводили в интервале углов  $2\theta = 20-85^\circ$  с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  и временем сканирования  $10 \text{ с}$  в точке. Моделирование дифракционных данных и численный анализ рентгенограммы выполняли с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [21].

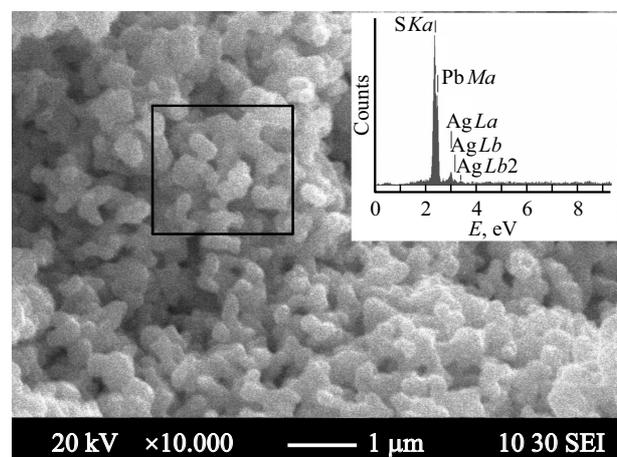
Микроструктуру и элементный состав порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer. Состав находили методом рентгеновского энергодисперсионного анализа EDX.

Коэффициент термического расширения измеряли на цилиндрических образцах диаметром  $5 \text{ мм}$  и длиной  $4-6 \text{ мм}$ , спрессованных под давлением  $\sim 260 \text{ МПа}$  и спеченных в вакууме при температуре  $\sim 470 \text{ К}$  из синтезированных порошков сульфидов  $PbS$  и  $Ag_2S$  и однофазных твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$ . Измерения проводили на dilatометре NETZSCH DIL 402C в атмосфере гелия  $He$  при давлении  $1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и изменении температуры от  $293$  до  $573 \text{ К}$  с шагом  $0.5 \text{ К}$  и скоростью нагрева  $4 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

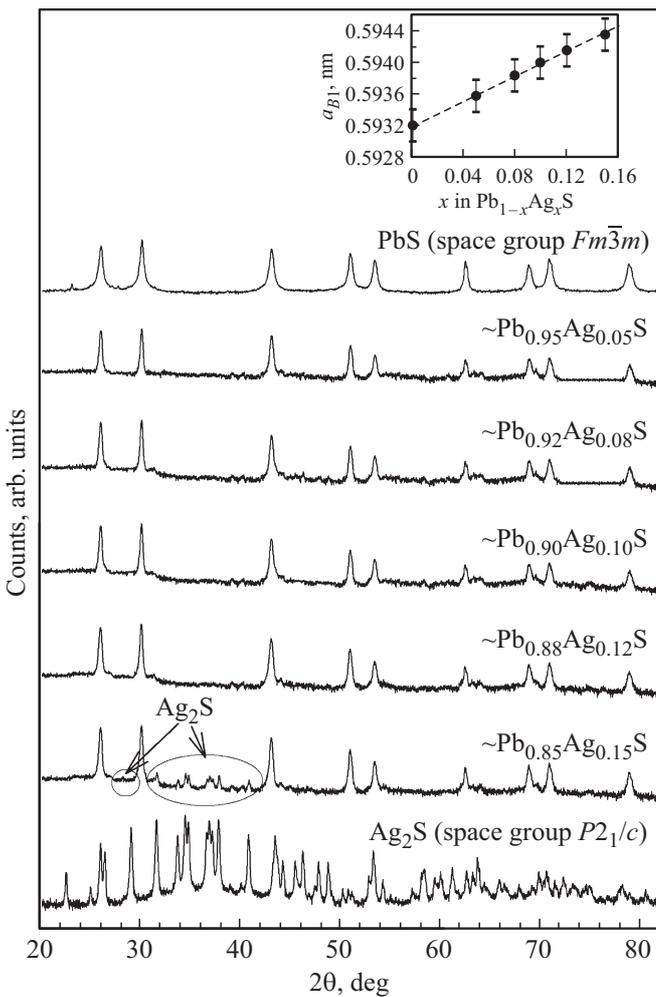
Оптические свойства порошков сульфидов и сульфидных твердых растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Ширину запрещенной зоны  $E_g$  определяли, используя оптические спектры отражения.

## 3. Решеточные и оптические свойства

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), средний размер частиц в осажденных порошках  $PbS$  и  $Ag_2S$  равен примерно  $100$  и  $800 \text{ нм}$ , а в порошках  $Pb_{1-x}Ag_xS$  составляет  $\sim 300-500 \text{ нм}$  (рис. 1). Как пример определения элементного состава, на рис. 1 (см. вставку) показан EDX спектр твердого раствора  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$ , в котором наряду с линиями  $Pb$  и  $S$  наблюдаются линии серебра  $Ag$  в области  $\sim 2.9 \text{ эВ}$ . По данным



**Рис. 1.** СЭМ-изображение осажденного порошка  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$  с размером частиц  $300-500 \text{ нм}$ . На вставке показан элементный EDX-анализ порошка, полученный с области, выделенной прямоугольником.



**Рис. 2.** Рентгенограммы сульфидов PbS и Ag<sub>2</sub>S и ограниченных сульфидных твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S ( $x < 0.15$ ). Твердые растворы с  $0.05 \leq x \leq 0.12$  имеют кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуру типа B1 и являются однофазными. Твердый раствор Pb<sub>0.85</sub>Ag<sub>0.15</sub>S наряду с основной кубической фазой содержит до 4–5 вес % моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) сульфида серебра Ag<sub>2</sub>S, чьи отражения на рентгенограмме выделены овалами и показаны стрелками. Интенсивность приведена в логарифмической шкале. На вставке показано изменение периода решетки твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S при замещении атомов Pb атомами Ag (при увеличении  $x$  от 0 до 0.15).

EDX-анализа, содержание Ag, Pb и S в Pb<sub>0.88</sub>Ag<sub>0.12</sub>S равно  $5.9 \pm 0.2$ ,  $80.0 \pm 0.4$  и  $13.1 \pm 0.5$  вес % соответственно.

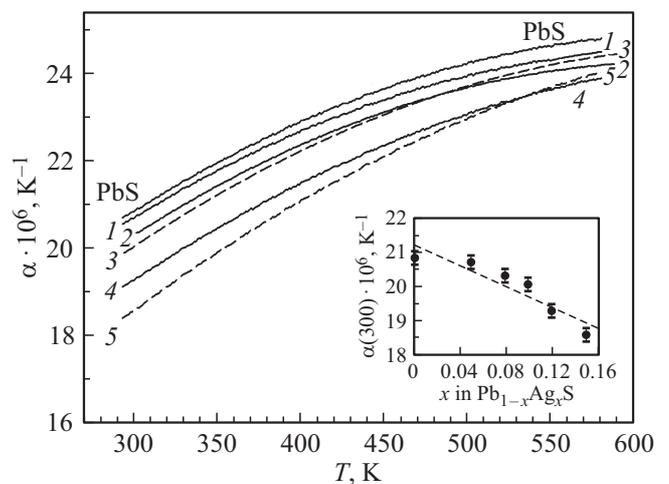
Рентгенограммы синтезированных порошков PbS, Ag<sub>2</sub>S и твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S представлены на рис. 2. Порошок сульфида свинца PbS имеет кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуру типа B1. Твердые растворы Pb<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S с  $x \leq 0.12$  тоже являются кубическими и однофазными. Образец Pb<sub>0.85</sub>Ag<sub>0.15</sub>S является двухфазным и наряду с основной кубической фазой содержит до 4–5 вес % моноклинного сульфида серебра. Об образовании твердых растворов свидетельствуют смещение

отражений в область меньших углов  $2\theta$ , т.е. слабый рост периода  $a_{B1}$  кубической решетки при замещении свинца серебром (рис. 2, см. вставку). Моделирование дифракционных данных проводилось в программном пакете X'Pert HighScore Plus [21].

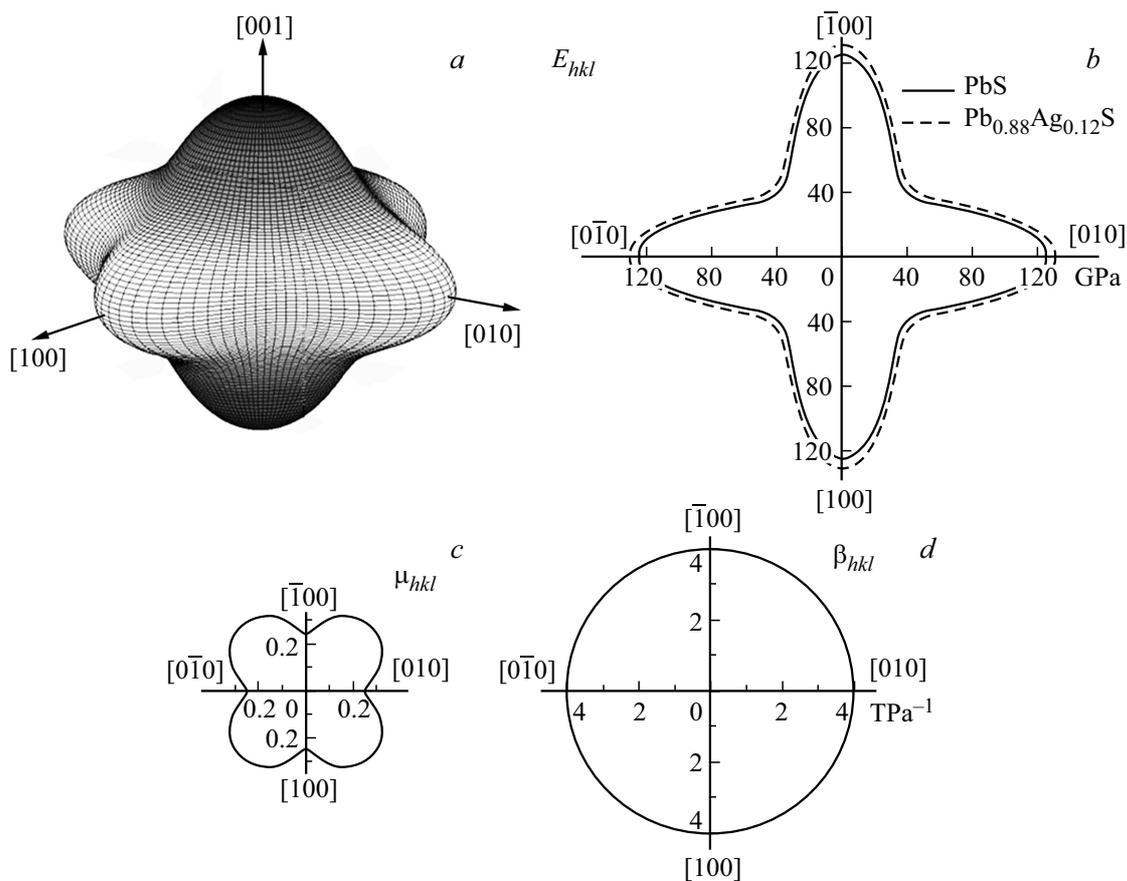
Твердые растворы Pb<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S сохраняют кубическую структуру сульфида PbS, поэтому можно предположить, что в области ограниченной растворимости решетка сульфида серебра искажается до кубической. Объем элементарной ячейки моноклинного сульфида серебра при 273 К равен  $0.2260 \text{ нм}^3$  [3], поэтому период решетки модельной кубической элементарной ячейки с этим же объемом равен  $a_{\text{Ag}_2\text{S}}^* = 0.6091 \text{ нм}$ . Если в первом приближении период  $a_{ss}$  кубической решетки PbS при легировании серебром меняется линейно, то используя значения  $a_{\text{PbS}} = 0.5932 \text{ нм}$  и  $a_{\text{Ag}_2\text{S}}^* = 0.5996 \text{ нм}$ , можно найти относительное содержание Ag<sub>2</sub>S и Ag в твердом растворе как  $z = (a_{ss} - a_{\text{PbS}}) / (a_{\text{Ag}_2\text{S}}^* - a_{\text{PbS}})$  и  $x_{\text{Ag}} = 2z$ .

Полученные твердые растворы по оценкам, сделанным минимизацией рентгенограмм, с одной стороны, и по изменению периода решетки, с другой стороны, имеют состав  $\sim \text{Pb}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{S}$ ,  $\sim \text{Pb}_{0.92}\text{Ag}_{0.08}\text{S}$ ,  $\sim \text{Pb}_{0.90}\text{Ag}_{0.10}\text{S}$ ,  $\sim \text{Pb}_{0.88}\text{Ag}_{0.12}\text{S}$  и  $\sim \text{Pb}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{S}$ . Содержание Ag, Pb и S, определенное EDX-анализом, качественно согласуется с этими оценками.

Температурные зависимости среднего линейного коэффициента термического расширения  $\alpha(T)$  образцов PbS и Pb<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S показаны на рис. 3. Коэффициенты  $\alpha(T)$  сульфида PbS и твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S в изученной области температур слабо увеличиваются с ростом  $T$ . Немного больший температурный рост  $\alpha$  наблюдается для образца, содержащего твердый раствор Pb<sub>0.85</sub>Ag<sub>0.15</sub>S с примесью сульфида серебра. Замещение атомов Pb в сульфиде свинца атомами Ag приводит к небольшому уменьшению коэффициентов термического расширения (рис. 3, см. вставку).



**Рис. 3.** Коэффициент термического расширения образцов PbS и Pb<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S.  $a$  — температурные зависимости  $\alpha(T)$ :  $x = 0.05$  (1), 0.08 (2), 0.10 (3), 0.12 (4), 0.15 (5). На вставке показано изменение  $\alpha$  от состава  $x$  твердых растворов при 300 К.



**Рис. 4.** Зависимости упругих характеристик монокристаллических частиц PbS (сплошная линия) и  $\text{Pb}_{0.88}\text{Ag}_{0.12}\text{S}$  (пунктир) от кристаллографического направления ( $hkl$ ): *a* — пространственное распределение модуля упругости  $E_{hkl}$  сульфида свинца; *b* — распределения модулей упругости  $E_{hkl}$  сульфида PbS и твердого раствора  $\text{Pb}_{0.88}\text{Ag}_{0.12}\text{S}$  в плоскости ( $hk0$ ); *c, d* — распределения коэффициента Пуассона  $\mu_{hkl}$  и линейной сжимаемости  $\beta_{hkl}$  в плоскости ( $hk0$ ). Распределения  $E_{hkl}$ ,  $\mu_{hkl}$  и  $\beta_{hkl}$  в плоскостях ( $h0l$ ) и ( $0kl$ ) имеют такой же вид.

Термическое расширение твердого тела обусловлено ангармонизмом атомных колебаний. С одной стороны, линейный коэффициент термического расширения имеет вид

$$\alpha(T) = (1/a_{293\text{K}})d\langle u \rangle/dT = k_B\beta/(A_h^2 a_{293\text{K}}), \quad (2)$$

где  $a_{293\text{K}}$  — период решетки,  $\langle u \rangle$  — среднее по времени отклонение атома от положения равновесия,  $\beta$  — коэффициент ангармонизма колебаний атомов,  $A_h$  — постоянная, учитывающая вклад гармонических колебаний в потенциальную энергию кристалла. Тепловое расширение или сжатие можно объяснить только при учете ангармонизма атомных колебаний, т.е. при  $\beta \neq 0$ , так как в гармоническом приближении, когда  $\beta = 0$ , коэффициент линейного расширения равен 0 и тепловое расширение отсутствует. Из (2) ясно, что наблюдаемое уменьшение коэффициента термического расширения  $\alpha$  при замещении в сульфиде свинца атомов Pb атомами Ag может быть обусловлено ростом периода решетки, с одной стороны, и уменьшением ангармонизма атомных колебаний, с другой стороны. При увеличении  $x$  от 0 до 0.15 период  $a_{B1}$  твердых растворов вырос

от 0.5932 до 0.5937 нм, однако такое увеличение периода недостаточно для уменьшения  $\alpha(300)$  от  $20.8 \cdot 10^{-6}$  до  $18.6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Если коэффициент  $A_h$  при замещении свинца серебром остается постоянным, то наблюдаемое с ростом  $x$  снижение  $\alpha$  твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  обусловлено в основном уменьшением ангармонизма колебаний атомов. Действительно, в работе [8] отмечено, что замещение свинца в PbS серебром приводит к уменьшению ангармонизма решетки и (или) увеличению скорости фононов.

С другой стороны, линейный коэффициент термического расширения  $\alpha(T)$  связан с удельной теплоемкостью  $C_{sp} = C_V/v_m$ , отнесенной к единице объема вещества, соотношением

$$\alpha(T) = \gamma C_{sp}(T)/3B \equiv \frac{\gamma}{3B} \frac{C_V(T)}{v_m}, \quad (3)$$

где  $\gamma$  — постоянная Грюнрайзена,  $B$  — модуль всестороннего сжатия,  $v_m$  — молярный объем. Сделанная оценка показала, что  $\gamma$ ,  $C_V$  и  $v_m$  почти не зависят от состава  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  в узкой области  $0 < x < 0.15$ , поэтому из (3) следует, что уменьшение коэффициента

расширения  $\alpha(300)$  твердых растворов при увеличении  $x$  связано с небольшим ростом модуля всестороннего сжатия  $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$  [22,23] и упругих постоянных  $c_{11}$  и  $c_{12}$ .

Осажденные микрочастицы сульфида PbS и твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  являются монокристаллическими. Ранее в работах [14,24] для монокристаллических частиц PbS с использованием данных [24] о скоростях распространения ультразвука в направлениях [100] и [110] монокристалла PbS было найдено, что при 300 К компоненты тензора упругих деформаций  $s_{11}$ ,  $s_{12}$  и  $s_{44}$  равны  $8.01 \cdot 10^{-12}$ ,  $-2.0 \cdot 10^{-12}$  и  $59.3 \cdot 10^{-12}$  [M<sup>2</sup>/H]. Близость измеренных температурных зависимостей  $\alpha(T)$  твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и сульфида PbS и одинаковая кубическая структура означают, что PbS и твердые растворы имеют близкие и подобные температурные зависимости упругих модулей и величин  $s_{11}$ ,  $s_{12}$  и  $s_{44}$ . Согласно выполненной оценке, для монокристаллических частиц твердого раствора  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$  компоненты  $s_{11} = 7.69 \cdot 10^{-12}$ ,  $s_{12} = -1.92 \cdot 10^{-12}$  и  $s_{44} = 56.7 \cdot 10^{-12}$  [M<sup>2</sup>/H]. Используя данные по  $s_{11}$ ,  $s_{12}$  и  $s_{44}$  для монокристаллических частиц PbS и  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$ , можно в соответствии с [25] найти зависимости модуля упругости  $E$  и коэффициента Пуассона  $\mu$  от направления  $(hkl)$ :

$$E_{hkl} = \frac{1}{s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})\Gamma},$$

$$\mu_{hkl} = \frac{1}{2} - \frac{E_{hkl}(s_{11}^2 + s_{11}s_{12} - 2s_{12}^2)}{2(s_{11} - s_{12})}, \quad (4)$$

где

$$\Gamma = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}.$$

Расчитанные зависимости упругих характеристик монокристаллических частиц PbS и  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$  от направления  $(hkl)$  показаны на рис. 4. Пространственное распределение модуля упругости  $E_{hkl}$  сульфида свинца (рис. 4, *a*) симметрично относительно плоскостей  $(hk0)$ ,  $(h0l)$  и  $(0kl)$ . Распределения модулей упругости  $E_{hkl}$  сульфида PbS и твердого раствора  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$  в плоскости  $(hk0)$  показаны на рис. 4, *b*. Частичное замещение атомов Pb в PbS атомами Ag приводит к небольшому росту модуля упругости  $E$ : максимальное и минимальное значения  $E$  для PbS равны 124.8 и 56.1 ГПа, а для  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$  — 128.4 и 58.4 ГПа. Распределения коэффициента Пуассона  $\mu_{hkl}$  и линейной сжимаемости  $\beta_{hkl}$  в плоскости  $(hk0)$  показаны на рис. 4, *c, d*. Частичное замещение атомов Pb в PbS атомами Ag почти не влияет на  $\mu_{hkl}$  и  $\beta_{hkl}$ , изменения которых при увеличении  $x$  от 0 до 0.12 лежат в пределах ошибки определения. Величина  $\beta_{hkl} = (s_{11} + 2s_{12})$  в любом направлении равна  $4.01 \cdot 10^{-12}$  Па<sup>-1</sup> = 4.01 (ТПа)<sup>-1</sup>.

В работе [26] описан *ab initio* метод расчета упругих констант неорганических материалов. Результаты расчетов по упругим свойствам PbS и Ag<sub>2</sub>S в виде баз данных представлены на сайтах [27,28]. По данным [27],

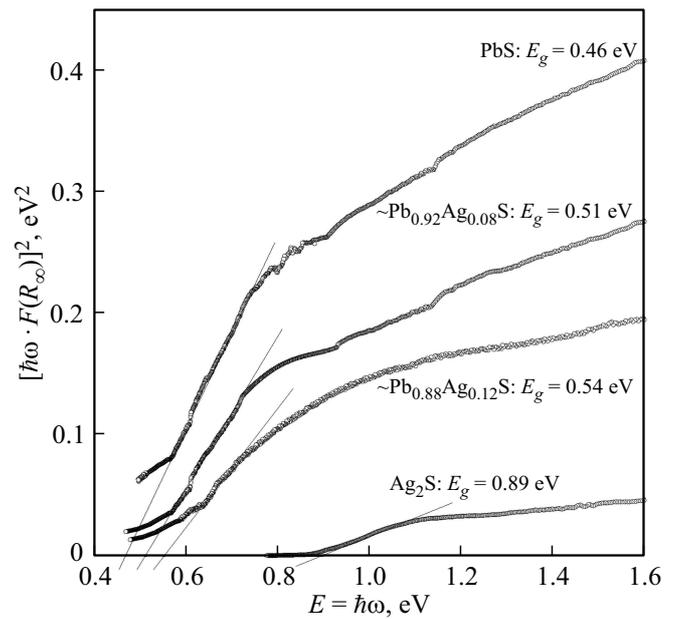


Рис. 5. Зависимости  $[\hbar\omega F(R_\infty)]^2$  от энергии фотонов  $\hbar\omega$  и ширина запрещенной зоны  $E_g$  для порошков PbS и Ag<sub>2</sub>S и твердых растворов  $Pb_{0.92}Ag_{0.08}S$  и  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$ .

модуль упругости  $E$  сульфида свинца в зависимости от направления  $(hkl)$  меняется от  $\sim 53$  до  $\sim 116$  ГПа. Согласно расчету [29] методом молекулярной динамики, усредненный модуль упругости  $E$  сульфида свинца составляет  $\sim 75$  ГПа. Полученные результаты по  $E_{hkl}$  сульфида свинца (рис. 4) близки к данным [27,29].

Ширину запрещенной зоны  $E_g$  порошков сульфидов и сульфидных твердых растворов определяли по краю полосы поглощения, преобразуя оптические спектры отражения. Для оценки ширины запрещенной зоны прямых переходов использовали функцию Кубелки–Мунка [30]

$$[\hbar\omega F(R_\infty)]^2 = A(\hbar\omega - E_g), \quad (5)$$

где  $\omega = 2\pi c/\lambda$  — частота излучения,  $E = \hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda = hc/\lambda$  — энергия фотона. Функция  $F(R_\infty) = (1-R)^2/2R$  определяется из коэффициента отражения  $R$ , измеренного в относительных единицах.

В реальном эксперименте полоса поглощения размыта и поэтому зависимость  $[\hbar\omega F(R_\infty)]^2 = f(\hbar\omega)$  вблизи края полосы является нелинейной. В этом случае ширина щели  $E_g$  определяется величиной отрезка, отсекаемого на оси  $\hbar\omega$  касательной к линейной части экспериментальной кривой  $[\hbar\omega F(R_\infty)]^2 = f(\hbar\omega)$ .

На рис. 5, как пример, показаны спектры отражения порошков сульфидов PbS и Ag<sub>2</sub>S и твердых растворов  $Pb_{0.92}Ag_{0.08}S$  и  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$ , построенные в координатах  $[\hbar\omega F(R_\infty)]^2 \leftrightarrow \hbar\omega$ . Во всех спектрах край полосы поглощения размыт в области низких энергий. Количественная минимизация экспериментальных данных по коэффициенту отражения  $R$  порошков функцией (5) позволила определить для них величины  $E_g$ . Минимизацию проводили на почти линейном участке зависимости  $[\hbar\omega F(R_\infty)]^2 = f(\hbar\omega)$ . Расчет показал, что ширина

щели  $E_g$  для порошков PbS,  $Pb_{0.92}Ag_{0.08}S$ ,  $Pb_{0.88}Ag_{0.12}S$  и  $Ag_2S$  равна  $\sim 0.46$ ,  $\sim 0.51$ ,  $\sim 0.54$  и  $\sim 0.89$  эВ. Для PbS и  $Ag_2S$  найденные величины  $E_g$  в пределах ошибок измерений совпадают с литературными данными для крупнокристаллических сульфидов свинца и серебра [1,2]. Полученные результаты по решеточным свойствам сульфидных твердых растворов согласуются с данными работ [31–34].

#### 4. Заключение

Легирование металлической подрешетки сульфида PbS серебром и замещение атомов Pb атомами Ag в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ag_xS$  ( $x \leq 0.15$ ) сопровождается незначительным ростом периода кубической решетки, снижением коэффициента термического расширения твердых растворов, обусловленным уменьшением энгармонизма атомных колебаний и слабым увеличением упругих свойств, а также увеличением ширины запрещенной зоны от 0.46 до 0.54 эВ при изменении  $x$  от 0 до 0.12.

#### Благодарности

Автор благодарит Д.А. Ягодина за помощь в дилатометрических измерениях и А.И. Гусева за полезное обсуждение.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] R.B. Schoolar, J.R. Dixon. Phys. Rev., **137** (2A), 667 (1965).
- [2] P. Junod. Helv. Phys. Acta, **32** (6–7), 567 (1959).
- [3] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties* (Cham–Heidelberg–N. Y.–Dordrecht–London, Springer Intern. Publ. AG, 2018) 331 pp.
- [4] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. J. Mater. Chem. A, **5** (34), 17676 (2017).
- [5] H.J. Van Hook. Econ. Geol., **55** (4), 759 (1960).
- [6] Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грицив. *Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении* (М., Наука, 1991) с. 255.
- [7] Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Т.В. Виноградова, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, **9**, 35 (2003).
- [8] Y. Zheng, S. Wang, W. Liu, Z. Yin, H. Li, X. Tang, C. Uher. J. Phys. D: Appl. Phys., **47** (11), 115303 (2014).
- [9] S.S. Sharma. Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, **34** (2), 72 (1951).
- [10] С.И. Новикова, Н.Х. Абрикосов. ФТТ, **5** (7), 1913 (1963).
- [11] Yi Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P.R.C. Kent. Phys. Rev. B, **80** (2), 024304 (2009).
- [12] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. ФТТ, **51** (11), 2237 (2009).
- [13] S.I. Sadovnikov, N.S. Kozhevnikova, A.A. Rempel, A. Magerl. Thin Sol. Films, **548**, 230 (2013).
- [14] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. J. Alloys Comp., **610**, 196 (2014).
- [15] H. Okazaki, A. Takano. Ztsch. Naturforsch. A, **40** (10), 986 (1985).
- [16] С.И. Садовников, А.И. Гусев. ФТТ, **59** (9), 1863 (2017).
- [17] A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov. Thermochim. Acta, **660**, 1 (2018).
- [18] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. J. Alloys Comp., **586**, 105 (2014).
- [19] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. Неорг. матер., **51** (8), 829 (2015).
- [20] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. Russ. Chem. Rev., **87** (4), 303 (2018).
- [21] X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B.V. Almedo, the Netherlands.
- [22] G.A. Alers. In: *Lattice Dynamics (Physical Acoustics. Principles and Methods* v. III, Pt B, Chap. 1) [Ed. by W.P. Mason (N. Y.–London, Academic Press, 1965)] p. 12.
- [23] G. Leibfried. *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle (Handbuch der Physik*, Bd. VII. Teil 2. Berlin, Springer Verlag, 1955).
- [24] А.А. Чудинов. ФТТ, **5** (5), 1458 (1963).
- [25] T. Gnäupel-Herold, P.C. Brand, H.J. Prask. (In: *Advances in X-ray analysis*, v. 42, ICDD, 1998).
- [26] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert. J. Phys.: Condens. Matter, **28** (27), 275201 (2016).
- [27] <http://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-21276>
- [28] <http://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-610517>
- [29] T. Seetawan, H. Wattanasarn. Proc. Eng., **32**, 609 (2012).
- [30] P. Kubelka, F. Munk. Zeitschr. Techn. Physik, № 11a, 593 (1931).
- [31] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. J. Therm. Anal. Calor. **131** (2), 1155 (2018).
- [32] S.I. Sadovnikov, E.G. Vovkotrub, A.A. Rempel. Doklady Phys. Chem. **480** (2), 80 (2018).
- [33] S.I. Sadovnikov. J. Alloys Comp. **788**, 586 (2019).
- [34] S.I. Sadovnikov. Intern. J. Nanoscience **18** (3–4), 1940061 (2019). 3 pp.

Редактор Г.А. Оганесян

#### The effects of doping of lead sulfide by silver on the lattice and optical properties of solid solutions $Pb_{1-x}Ag_xS$

S.I. Sadovnikov

Institute of Solid State Chemistry,  
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
620990 Ekaterinburg, Russia

**Abstract** Single-phase limited cubic solid solutions  $Pb_{1-x}Ag_xS$  based on PbS with a metal sublattice alloyed with silver are obtained. The maximum relative content of silver in solid solutions  $Pb_{1-x}Ag_xS$  reaches  $x = 0.15$ . For the first time the thermal expansion of semiconductor solid solutions  $Pb_{1-x}Ag_xS$  was measured by dilatometry method in the temperature range 295–580 K. Substitution of lead atoms by silver atoms in  $Pb_{1-x}Ag_xS$  leads to a decrease in the coefficient of thermal expansion associated with a change in the anharmonicity of atomic vibrations and a weak increase in the elastic properties. For single-crystal particles PbS and solid solutions  $Pb_{1-x}Ag_xS$ , spatial distributions of the elastic modulus  $E$ , Poisson's ratio  $\mu$ , and linear compressibility  $\beta_{hkl}$  as a function of the direction ( $hkl$ ) are found. The reflection spectra of the synthesized powders PbS,  $Ag_2S$  and  $Pb_{1-x}Ag_xS$  are measured and it is shown that the replacement of lead with silver in PbS is accompanied by an increase in the width of the band gap.