

03,13

Микроструктура и кристаллическая структура нанокристаллических порошков и пленок PbS

© С.И. Садовников^{1,2}, Н.С. Кожевникова¹¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2011 г.)

Рентгенодифракционным и электронно-микроскопическим методами изучены микроструктура и кристаллическая структура нанокристаллических порошков и наноструктурированных пленок сульфида свинца PbS. Установлено, что в синтезированных нанопорошках средний размер наночастиц PbS составляет от 20 до 8 nm, а средний размер наночастиц PbS в нанопленках меняется от 80 до 40 nm. Показано, что нанокристаллические порошки PbS имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа B1. Наноструктурированные пленки PbS, полученные осаждением на стеклянную подложку, обладают кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой типа D0₃ с размещением атомов S в позициях двух типов: 4(b) и 8(c).

Работа поддержана проектом 12-П-234-2003 программы № 21 президиума РАН и проектом РФФИ № 11-08-00314а.

1. Введение

В последние годы активно изучаются халькогениды свинца, кадмия, ртути, серебра в нанокристаллическом состоянии [1]. Известно, что при уменьшении размера полупроводниковых халькогенидных частиц (зерен) до нескольких десятков нанометров и менее наблюдается значительное изменение свойств халькогенидов [1–7] и, в частности, сульфида свинца [3–10]. Это обусловило повышенный интерес к изолированным наночастицам, нанокристаллическим порошкам и наноструктурированным пленкам сульфида свинца, по своей структуре и свойствам они могут заметно отличаться от крупнозернистого сульфида PbS. Например, авторы [11] при изучении пленок PbS обнаружили кубический (пр. гр. $F\bar{4}3m$) нестехиометрический сульфид свинца PbS_{0.90} со структурой B3. В работах [12–15] показано, что наноструктурированные пленки PbS с размером наночастиц 70–80 nm имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа D0₃, отличающуюся от общепринятой структуры B1 и стабильную, как минимум, вплоть до температуры 423 K. В нанопленках PbS со структурой D0₃ атомы серы статистически с вероятностями y и $(1-y)/2$ занимают октаэдрические позиции 4(b) и тетраэдрические позиции 8(c) соответственно. Сульфид свинца в таких пленках имеет химическую формулу PbS _{y} ^{4(b)}S _{$1-y$} ^{8(c)}, где $y < 1$. В тонкослойных гетероструктурах PbVS₃, PbNbS₃ и PbTaS₃, представляющих собой чередующиеся слои сульфида свинца PbS и дисульфида переходного металла VS₂, NbS₂ или TaS₂, сульфид свинца может иметь моноклинную (пр. гр. $C2$, $C2/m$, $Cm2a$) кристаллическую структуру [16–19].

Что касается изолированных наночастиц или нанопорошков сульфида свинца, то предполагается, что при

уменьшении размера частиц они сохраняют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) кристаллическую структуру типа B1. В общем случае развитая поверхность изолированных наночастиц вносит большой вклад в их свойства благодаря тому, что поверхностная энергия наночастицы оказывается заметной величиной в сравнении с ее объемной энергией. В этом случае для уменьшения полной энергии системы будет выгодна такая деформация кристалла, при которой поверхностная энергия уменьшается. Известно, что поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому для любых изолированных нанокристаллических частиц наиболее предпочтительны гранецентрированная кубическая (гцк) или гексагональная плотноупакованная структуры [4,6]. Этот факт многократно установлен и подтвержден при изучении нанокристаллов металлов и соединений [2–4,6]. Поскольку сульфид свинца изначально имеет структуру с гцк-подрешетками, в нем уменьшение размера частиц не сопровождается переходом к новой кристаллической структуре. Однако приложение внешнего давления к наночастицам тоже ведет к уплотнению их кристаллической структуры. Например, под действием внешнего давления в нанокристаллах CdSe и CdS со структурой вюрцита наблюдается переход в структуру типа B1 [20,21], т. е. в кристаллическую структуру с гцк-подрешетками. Как отмечено, в наночастицах сульфида свинца размерный фазовый переход отсутствует, но приложение к ним внешнего давления ведет сначала к переходу от кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуры B1 к орторомбической (пр. гр. $Pnma$) структуре B16 (искаженной кубической структуре B1), а от нее — к кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) структуре B2 [22,23]. Таким образом, вопрос о кристаллической структуре наночастиц PbS тоже не является окончательно решенным.

В связи с этим в настоящей работе проведено исследование кристаллической структуры и микроструктуры сульфида свинца PbS в виде нанокристаллических порошков и наноструктурированных пленок.

2. Образцы и методика эксперимента

Синтез полупроводниковых порошков и пленок сульфида свинца был осуществлен нестандартными для физики твердого тела методами осаждения из водных растворов.

Нанокристаллические порошки PbS со средним размером частиц 20 nm и менее получали методом химической конденсации с использованием реакции между ионами S^{2-} и Pb^{2+} . Следует отметить, что химическая конденсация, в частности метод химического осаждения PbS из водных растворов с использованием тиомочевины [24] или сульфида натрия [25], является частным случаем *one-pot*-синтеза [26–28], который позволяет синтезировать неорганические наночастицы непосредственно в водной среде, т.е. получать водорастворимые наночастицы. Последнее является необходимым условием использования этих наночастиц в биологических средах. Кроме того, *one-pot*-синтез — экспериментально более простой метод (так как все химические превращения идут в одном реакторе), который характеризуется высокой воспроизводимостью результатов. В настоящей работе химическая конденсация как частный случай *one-pot*-синтеза была использована для получения полупроводниковых наночастиц PbS. Синтез наночастиц PbS проводился путем смешивания стехиометрических количеств водных растворов ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и сульфида натрия Na_2S .

Наноструктурированные пленки сульфида свинца на стеклянной подложке получались методом химического осаждения в трех вариантах. В первом варианте синтеза, условия которого подробно описаны в [12,14], пленка осаждалась из водного раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и диамида тиюгольной кислоты $(NH_2)_2CS$ в присутствии цитрата натрия Na_3Cit и гидроксида натрия $NaOH$. Первоначально благодаря взаимодействию ацетата свинца с цитратом натрия происходило образование комплексной соли свинца $Pb(OH)Cit^{2-}$, дальнейшее осаждение велось по реакции $Pb(OH)Cit^{2-} + N_2H_4CS + OH^- = PbS \downarrow + Cit^{3-} + H_2NCN + 2H_2O$ без перемешивания раствора. Полученная этим методом пленка далее обозначается PbS-1. Во втором варианте пленка осаждалась при тех же условиях, что в первом варианте, но без добавления цитрата натрия, причем в одном случае осаждение велось с перемешиванием раствора (пленка PbS-2), а во втором случае — без перемешивания (пленка PbS-3). В третьем варианте синтеза газообразный сероводород H_2S растворялся в трилонсодержащем водном растворе ацетата свинца и в результате взаимодействия ацетата свинца с ионами серы на поверхности раствора непосредственно образовывалась пленка PbS. Полученную пленку

переносили на стеклянную подложку. Далее пленка, полученная по третьему варианту синтеза, обозначается PbS-4. Синтезированные пленки PbS-1 дополнительно отжигались на воздухе при температуре от 293 до 383 К с шагом 30 К и при температурах 423 и 573 К.

Микроструктура и кристаллическая структура наночастиц PbS изучались методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и электронной дифракции на электронных микроскопах FEI Quanta-200 и JEOL JEM 200CX. Кристаллическая структура и средний размер частиц в нанокристаллических порошках сульфида свинца определялись также методом рентгеновской дифракции. Рентгеновские измерения проводились на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брэгга–Брентано в $CuK_{\alpha_{1,2}}$ -излучении в интервале углов 2θ от 18 до 90° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и экспозицией 10 s в точке. Размерное распределение частиц в порошках PbS определялось на анализаторе Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer HORIBA Partica LA-950V2.

Микроструктура и размер зерен пленок изучались методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энергодисперсионным анализатором JED 2300 в отраженных электронах и вторичных электронах и на электронном микроскопе FEI Quanta-200. Для определения кристаллической структуры пленок использовался метод рентгеновской дифракции. В частности, кристаллическая структура нанопленок PbS-1 изучалась *in situ* на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert при нагреве образцов от 293 до 423 К. Рентгеновские измерения проводились методом Брэгга–Брентано в $CuK_{\alpha_{1,2}}$ -излучении в интервале углов 2θ от 18 до 90° или до 120° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.016^\circ$ и экспозицией 600 s в точке. Дифрактометр Philips X'Pert был оборудован позиционно-чувствительным быстродействующим секторным детектором X'Celerator [29], который фиксирует интенсивность отражения не в отдельной точке (как обычный детектор), а в диапазоне углов 2θ шириной 7.2°. Благодаря этому время съемки рентгенограммы без потери качества сокращалось с 600 h в случае обычного детектора до 6 h. Кристаллическая структура нанопленок PbS-2, PbS-3 и PbS-4 изучалась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 в $CuK_{\alpha_{1,2}}$ -излучении в интервале углов 2θ от 18 до 90° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и экспозицией 10 s в точке.

Определение фазового состава образцов и параметров кристаллической решетки фаз, а также окончательное уточнение структуры порошков и пленок PbS проводились с помощью программного пакета X'Pert Plus [30]. Профиль дифракционных отражений моделировался функцией псевдо-Фойгта, фон описывался полиномом Чебышева пятого порядка.

Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение дифракционных отражений и оценка среднего размера областей когерентного рассеяния, принимаемого за средний размер $\langle D \rangle$ частиц в порошках

и пленках, проводились экстраполяционным методом Вильямсона–Холла [4,8,31] по зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$ от длины вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta) / \lambda$. Уширение дифракционного отражения $\beta(2\theta)$ равно $[(FWHM_{\text{exp}})^2 - (FWHM_R)^2]^{1/2}$, где $FWHM_{\text{exp}}$ — полная ширина на половине высоты экспериментального отражения, $FWHM_R$ — инструментальная функция разрешения дифрактометра. Функции разрешения $FWHM_R$ дифрактометров определялись из специальных дифракционных экспериментов на стандартном образце кубического гексаборида лантана LaB_6 (NIST Standard Reference Powder 660a) с табулированным периодом решетки $a = 0.41569162 \text{ nm}$. Функция разрешения имеет вид $FWHM_R(2\theta) = (u \text{tg}^2 \theta + v \text{tg} \theta + w)^{1/2}$, где $u = 0.0061$, $v = -0.0046$, $w = 0.0078$ для дифрактометра Shimadzu XRD-7000, $u = 0.00223$, $v = 0.0075$, $w = 0.007$ для дифрактометра Philips X'Pert, и $u = 0.0041$, $v = -0.0021$, $w = 0.0093$ для дифрактометра ДРОН-УМ1.

3. Кристаллическая структура нанопорошков PbS

В работе получены нанокристаллические порошки сульфида свинца PbS со средним размером частиц от 20 до 8 nm. На рис. 1 в качестве примера показаны рентгенограммы нескольких наиболее мелких нанопорошков PbS с разным средним размером частиц: от 9 до 20 nm. Наблюдаемое большое уширение дифракционных отражений обусловлено в основном малым размером частиц. Все нанопорошки PbS имеют одинаковый набор дифракционных отражений, соответствующий кубической структуре с пространственной группой $Fm\bar{3}m$.

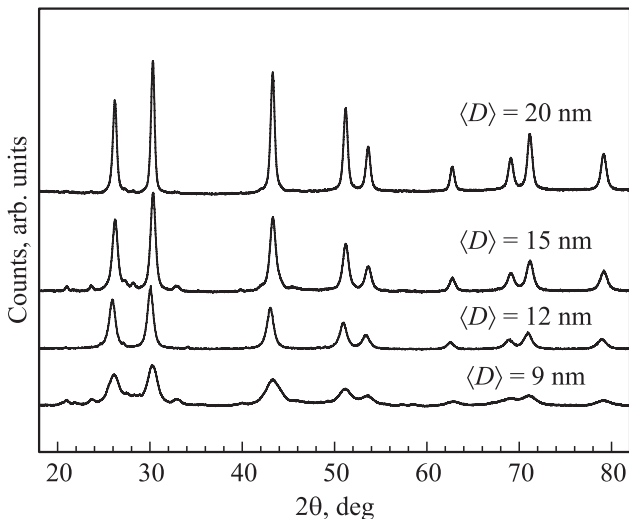


Рис. 1. Рентгенограммы нанокристаллических порошков сульфида свинца PbS с разным средним размером частиц $\langle D \rangle$. Все порошки содержат только кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфид свинца со структурой $B1$. Большое уширение дифракционных отражений обусловлено малым размером частиц PbS. Излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$.

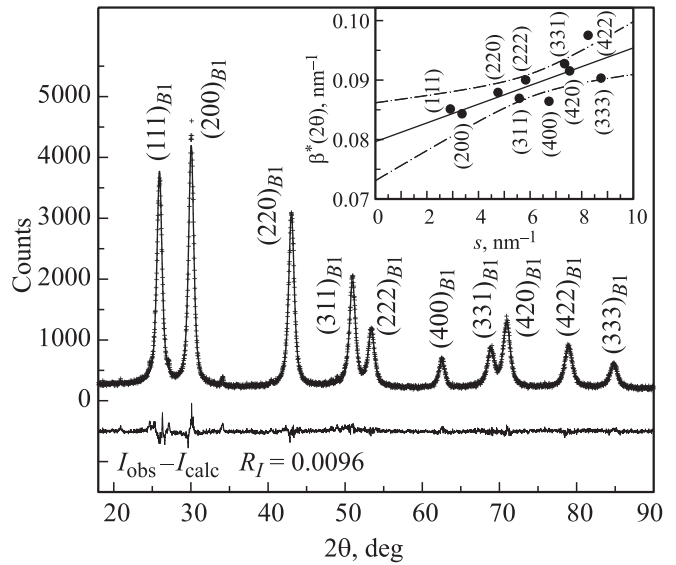


Рис. 2. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы нанокристаллического порошка сульфида свинца PbS с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой $B1$. Внизу приведена разность $(I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})$ между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. На вставке показана зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ дифракционных отражений от величины вектора рассеяния s и ее линейная аппроксимация. Штрихпунктирными линиями показан 95% доверительный интервал определения $\beta^*(2\theta)$ как функции от s . Средний размер частиц $\langle D \rangle$ получен экстраполяцией зависимости $\beta^*(s)$ к значению $s = 0$. Излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$.

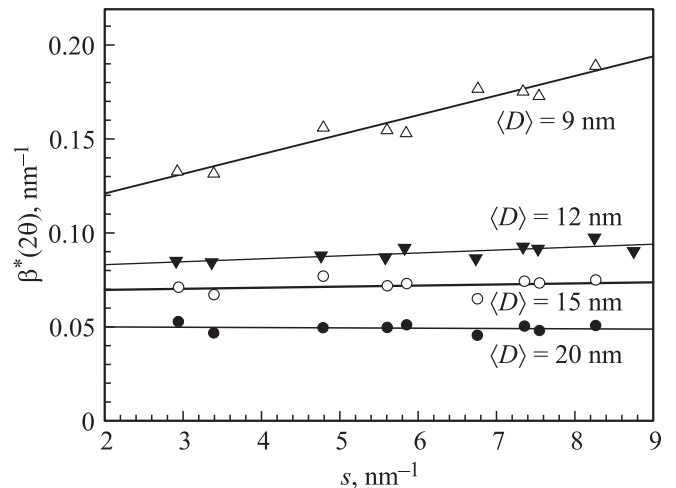


Рис. 3. Зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ дифракционных отражений от величины вектора рассеяния s для нанопорошков PbS с разным средним размером частиц $\langle D \rangle$. Линейная аппроксимация зависимостей $\beta^*(s)$ показана сплошными линиями.

Окончательное уточнение структуры нанопорошков PbS проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [30]. Для уточнения структуры нанопорошков PbS использовались модели, соответствующие упоминаемым

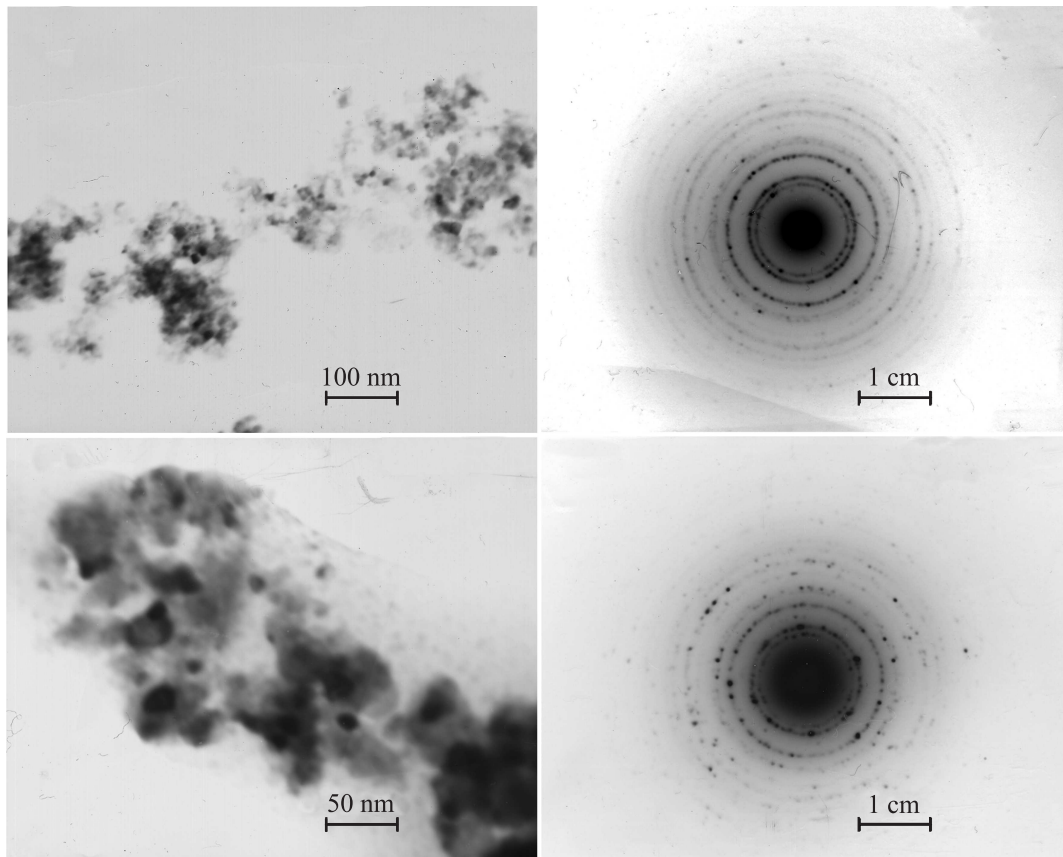


Рис. 4. Электронная микроскопия наночастиц PbS. *a* — увеличение 100 000, размер наночастиц равен 8–12 nm, наблюдаются агломераты размером до 100 nm; *b* — электронная дифракция на наночастицах PbS указывает на их кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру *B1*, период решетки $a_{B1} = 0.597 \pm 0.003$ nm; *c* — увеличение 200 000, размер наночастиц 8–12 nm; *d* — электронограмма наночастиц кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфида PbS со структурой *B1*, период решетки $a_{B1} = 0.598 \pm 0.004$ nm.

в литературе структурам типа *B1*, *B2*, *B3*, *B16*, *DO₃*. Наилучшая сходимость экспериментальных и рассчитанных рентгенограмм была достигнута для структуры *B1*. В качестве примера на рис. 2 показаны экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы нанопорошка PbS со средним размером частиц 12 nm; факторы сходимости Ритвелда равны $R_I = 0.0096$, $R_p = 0.0478$, $\omega R_p = 0.0641$. Использование альтернативных структур типа *B2*, *B3*, *B16*, *DO₃* привело к ухудшению сходимости экспериментальных и рассчитанных рентгенограмм нанокристаллических порошков PbS. Таким образом, все исследованные нанопорошки PbS имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру *B1*.

Средний размер частиц $\langle D \rangle$ и величина микронапряжений ϵ в нанопорошках PbS находились по зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ от величины вектора рассеяния s (рис. 3). Средние размеры частиц нанокристаллических порошков PbS, найденные дифракционным методом, равны 20 ± 3 , 15 ± 3 , 12 ± 3 и 9 ± 3 nm, небольшие микронапряжения $\sim 0.4\%$ имеются только в нанопорошке со средним размером частиц 9 nm, в других порошках сульфида свинца микронапряжения отсутствуют.

Согласно результатам размерного распределения, наночастицы в порошках PbS объединены в рыхлые агломераты размером от 200 nm до $15 \mu\text{m}$, а средний размер агломератов PbS равен 8–10 μm .

На рис. 4 показаны полученные методом просвечивающей электронной микроскопии микрофотографии наночастиц порошков PbS и соответствующие им электронограммы. Как видно, размер наночастиц PbS в порошках равен 8–12 nm (рис. 4, *a, c*), что согласуется с данными дифракционного метода. Полученные электронограммы (рис. 4, *b, d*) представляют собой систему точек, образующих концентрические кольца, соответствующие дифракции от разных атомных плоскостей. Каждая точка соответствует отражению от монокристаллической частицы с определенной ориентацией, а из-за наличия в порошке монокристаллов с разной ориентацией из точечных отражений формируются кольца. Межплоскостные расстояния d_{hkl} определяются как $d_{hkl} = \lambda L / r$, где $\lambda L = 2.26$ nm — постоянная просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 200CX, r — радиус кольца. Взаимное положение колец соответствует кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуре типа *B1*: на электронограмме (рис. 4, *b*) видны одиннадцать колец,

соответствующих рефлексам от $(111)_{B1}$ до $(620)_{B1}$, из них рефлекс $(440)_{B1}$ отсутствует, а рефлексы $(331)_{B1}$ и $(420)_{B1}$, $(531)_{B1}$ и $(442)_{B1}$ сливаются и разделить их не удается; на другой электронограмме (рис. 4, d) видны восемь колец. Определение межплоскостных расстояний d_{hkl} позволило оценить период решетки a_{B1} наночастиц PbS, оказавшийся равным 0.5945 ± 0.0002 nm. Результаты электронной микроскопии по структуре и размеру наночастиц порошков PbS хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракции.

4. Кристаллическая структура и микроструктура пленок PbS

На рентгенограммах наноструктурированных пленок PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4 (рис. 5) присутствуют отражения только одной фазы — кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфида свинца со структурой $D0_3$, что согласуется с результатами [12–15]. Обработка рентгенограмм показала, что в кубической структуре изученных пленок PbS атомы серы с вероятностями ~ 0.84 и ~ 0.08 неупорядоченно размещены в октаэдрических $4(b)$ и тетраэдрических $8(c)$ позициях соответственно. Период кубической кристаллической решетки сульфида свинца в изученных пленках равен 0.59395 ± 0.00005 nm. Величина фактора сходимости R_I для всех рентгенограмм не превышала 0.017. С учетом структуры и степеней заполнения позиций $4(b)$ и $8(c)$ химическую формулу сульфида свинца в изученных нанопленках можно представить как $PbS_{0.84}^{4(b)}S_{0.16}^{8(c)}$. Различное соотношение интенсивностей дифракционных отражений на рентгенограммах пленок, особенно отчетливо наблюдаемое для образца PbS-2 (рис. 5), обусловлено разной преимущественной кристаллографической ориентацией наночастиц в изученных пленках. Уточнение структуры

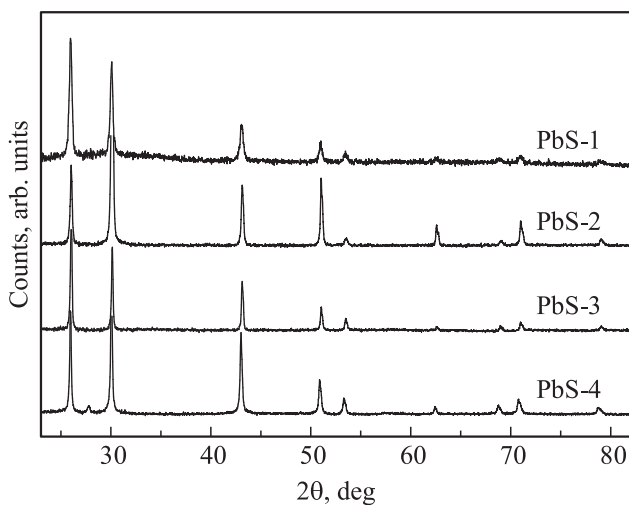


Рис. 5. Рентгенограммы наноструктурированных пленок сульфида свинца PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4. Все пленки содержат только кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфид свинца со структурой $D0_3$. Излучение $CuK_{\alpha_{1,2}}$.

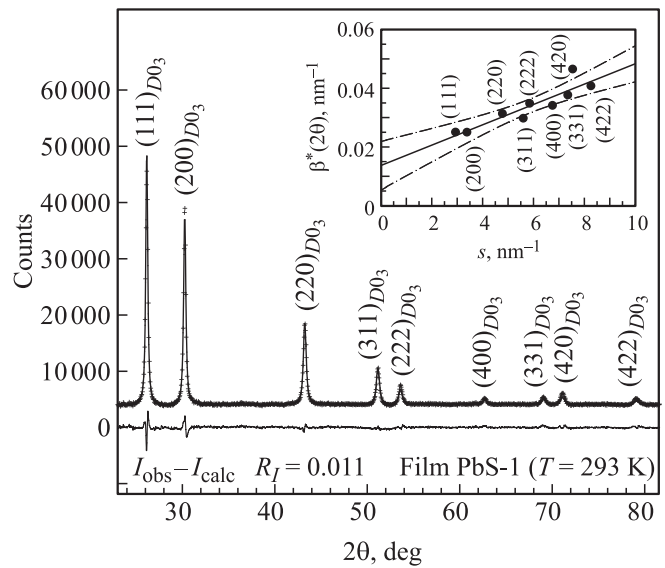


Рис. 6. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы наноструктурированной пленки PbS-1 сульфида свинца с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой $D0_3$ (показана только каждая третья экспериментальная точка). Внизу приведена разность $(I_{obs} - I_{calc})$ между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. На вставке показана зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ дифракционных отражений от величины вектора рассеяния s и ее линейная аппроксимация. Штрихпунктирными линиями показан 95% доверительный интервал определения $\beta^*(2\theta)$ как функции от s . Средний размер частиц $\langle D \rangle$ получен экстраполяцией зависимости $\beta^*(s)$ к значению $s = 0$. Излучение $CuK_{\alpha_{1,2}}$.

нанопленок PbS показано на примере пленки PbS-1 (рис. 6). Факторы сходимости экспериментальной и расчетной рентгенограмм пленки PbS-1 со структурой $D0_3$ равны $R_I = 0.011$, $R_p = 0.038$ и $\omega R_p = 0.050$. При описании той же рентгенограммы в модели структуры $B1$ сходимость значительно ниже ($R_I = 0.059$, $R_p = 0.092$ и $\omega R_p = 0.115$) и ухудшается еще больше при использовании модели структуры $B3$ ($R_I = 0.073$, $R_p = 0.103$ и $\omega R_p = 0.141$).

Дифракционные отражения, наблюдаемые на рентгенограммах всех пленок, как видно из рис. 5, уширены из-за малого размера частиц и наличия в пленках микродеформаций. Определение среднего размера частиц в пленках показано на примере пленки PbS-1 (рис. 6, вставка).

В общем случае микроструктура и кристаллическая структура сульфидных пленок, особенно на ранних стадиях осаждения, зависят от структуры подложки [25,32]. В настоящей работе пленки PbS осаждались на однотипные стеклянные подложки, поэтому кристаллическая структура пленок одинакова. Большой разницы в микроструктуре исследованных пленок тоже нет. Это согласуется с выводами работы [32], согласно которым в условиях эксперимента доминирует обычный механизм роста, включающий адсорбцию ионов обоих компонентов, образование трехмерных центров роста, которые на начальной стадии не ориентируются относительно

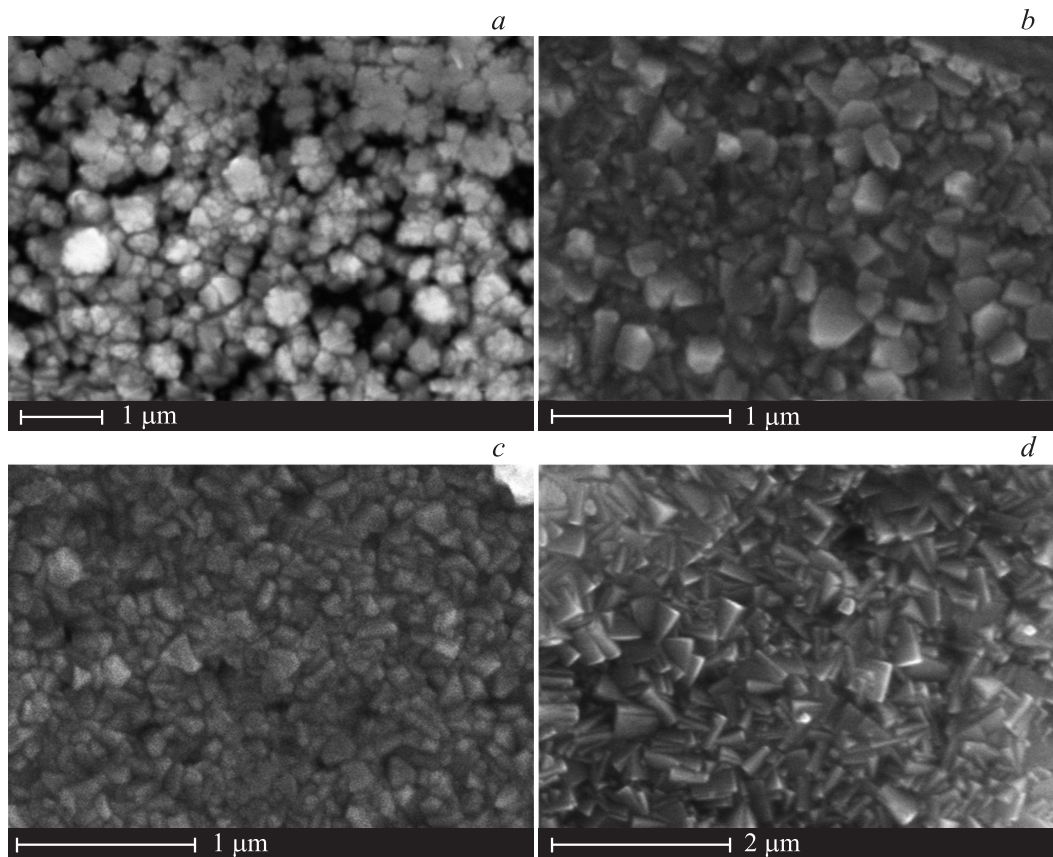


Рис. 7. Микроструктура пленок сульфида свинца PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4. *a* — в пленке PbS-1 наночастицы сульфида свинца с размерами менее 80–100 нм объединены в агломераты размером до 200–250 нм, степень сплошности пленки не превышает 80–85%; *b* — пленка PbS-2 полностью покрывает подложку, наряду с мелкими зернами встречаются крупные зерна размером до 250 нм; *c* — микроструктура пленки PbS-3 является наиболее однородной по размеру зерен; *d* — зерна пленки PbS-4 хорошо огранены, более 65% всех зерен имеют размер менее 120 нм, ~ 6% зерен имеют размер от 250 до 400 нм.

подложки, затем их коалесценцию и последующее за-
растание поверхности подложки образующимся слоем
сульфида свинца.

Согласно оценке, в синтезированной пленке PbS-1
средний размер частиц составляет 70 ± 10 нм. После от-
жига пленки PbS-1 при 423 и 573 К средний размер $\langle D \rangle$
увеличился до 80 нм, при этом фазовый и химический
состав пленки не изменился. Оцененный по уширению
дифракционных отражений средний размер частиц в
пленках PbS-2, PbS-3 и PbS-4 равен 75 ± 15 , 65 ± 15
и 90 ± 15 нм соответственно. Толщина синтезированной
и отожженных пленок PbS-1 составляет 120 ± 20 нм,
толщина синтезированных пленок PbS-2 и PbS-3,
полученных по второму варианту синтеза, равна 200 ± 20
и 300 ± 20 нм. Осаждение пленки PbS-2 осуществлялось с
перемешиванием раствора, что и обусловило ее мень-
шую толщину по сравнению с пленкой PbS-3. Наиболее
толстая пленка PbS-4 имеет толщину 400 ± 20 нм.

Электронно-микроскопическое исследование микро-
структуры синтезированной пленки PbS-1 показало, что
при увеличении в 4000 раз наблюдаемый средний размер
зерен в плоскости подложки составляет ~ 250 нм, од-
нако при увеличении в 20 000 раз (рис. 7, *a*) становится

ясно, что эти зерна являются агломератами наночастиц
с размерами менее 100–120 нм. Степень сплошности
пленки PbS-1 не выше 80–85%. Остальные пленки PbS-2,
PbS-3 и PbS-4 покрывают подложку полностью, без
просветов (рис. 7, *b–d*). Наименьший размер наночастиц
наблюдается в пленке PbS-3 (рис. 7, *c*). В пленке PbS-4
(рис. 7, *d*) все зерна хорошо огранены, большинство
зерен имеет средний размер менее 120 нм, хотя встре-
чаются и крупные зерна размером до 300–400 нм. Мень-
ший размер частиц пленок PbS-2 и PbS-3 по сравнению
с пленкой PbS-1 обусловлен тем, что их осаждение
проводилось без добавления цитрата натрия. Известно,
что цитрат натрия снижает скорость образования суль-
фида свинца [33], поэтому при его отсутствии скорость
образования зародышей и их число увеличиваются, что
ведет к относительному уменьшению размера частиц.

По данным электронной микроскопии в пленке PbS-1
около половины всех частиц имеют размер от 60
до 80 нм, в пленке PbS-2 ~ 55% всех частиц имеют
размер от 60 до 90 нм, а средний размер частиц
равен 70 нм. В пленке PbS-3 более 40% всех частиц
имеют размер от 30 до 50 нм, средний размер — 60 нм.
В микроструктуре пленки PbS-4 ~ 20% всех частиц

имеют размер ≤ 60 nm и около 50% всех частиц имеют размер в диапазоне $60 < D \leq 120$ nm, средний размер частиц равен 110 nm.

Результаты оценки среднего размера частиц в наноструктурированных пленках PbS методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии неплохо согласуются между собой.

5. Заключение

Использование разных вариантов химического осаждения сульфида свинца из водных растворов позволило получить нанокристаллические порошки со средним размером наночастиц PbS от 20 до 8 nm и наноструктурированные пленки со средним размером частиц от 80 до 40 nm. Регулируя условия осаждения, можно получать нанопорошки и пленки PbS с требуемым средним размером наночастиц.

Нанокристаллические порошки PbS имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа B1. Наноструктурированные пленки PbS, полученные тремя вариантами химического осаждения на стеклянную подложку, обладают кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой типа DO_3 с размещением атомов S в позициях двух типов: 4(b) и 8(c). Размер наночастиц PbS в изученных пленках меняется в широком интервале от 10 до 160 nm, но средний размер наночастиц равен 40–80 nm.

Авторы благодарят А.А. Ремпелью за постановку задачи и А.И. Гусева за полезное обсуждение результатов, а также сотрудников центра электронной микроскопии Института физики металлов УрО РАН В.Г. Пушина, Н.В. Николаеву и А.Н. Уксусникову за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Список литературы

- [1] А.А. Ремпель. Успехи химии **76**, 474 (2007).
- [2] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. 2-е изд. Физматлит, М. (2001). 224 с.
- [3] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Nanocrystalline materials. Cambridge Intern. Science Publ., Cambridge (2004). 351 p.
- [4] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 3-е изд. Физматлит, М. (2009). 412 с.
- [5] A.A. Rempel, N.S. Kozhevnikova, A.J.G. Leenaers, S. Van den Berghe. J. Cryst. Growth **280**, 300 (2005).
- [6] A.A. Rempel, A. Magerl. Acta Cryst. A **66**, 479 (2010).
- [7] А.А. Ремпель, А.А. Валеева, Н.С. Кожевникова. Письма в ЖЭТФ **92**, 167 (2010).
- [8] Y. Baolong, Y. Guosheng, Z. Congshan, G. Fuxi. Opt. Mater. **11**, 17 (1998).
- [9] Y.J. Yang, L.Y. He, Q.F. Zhang. Electrochem. Commun. **7**, 361 (2005).
- [10] J.J. Peterson, T.D. Krauss. Nano Lett. **6**, 510 (2006).
- [11] S.B. Qadri, A. Singh, M. Yousuf. Thin Solid Films **431–432**, 506 (2003).
- [12] С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Письма в ЖЭТФ **89**, 279 (2009).
- [13] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. Докл. АН **427**, 451 (2009).
- [14] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. ФТТ **51**, 2237 (2009).
- [15] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. ФТП **44**, 1394 (2010).
- [16] Y. Gotoh, M. Onoda, M. Goto, Y. Oosawa. Chem. Lett. **18**, 1281 (1989).
- [17] G.A. Wiegers, A. Meetsma, R. J. Haange, S. van Smaalen, J.L. de Boer, A. Meerschaut, P. Rabu, J. Rouxel. Acta Cryst. B **46**, 324 (1990).
- [18] J. Wulff, A. Meetsma, S. van Smaalen, R.J. Haange, J.L. de Boer, G.A. Wiegers. J. Solid State Chem. **84**, 118 (1990).
- [19] G.A. Wiegers. Progr. Solid State Chem. **24**, 1 (1996).
- [20] S.H. Tolbert, A.P. Alivisatos. Science **265**, 373 (1994).
- [21] M. Haase, A.P. Alivisatos. J. Phys. Chem. **96**, 6756 (1992).
- [22] S.B. Qadri, J. Yang, B.R. Ranta, E.F. Skelton, J.Z. Hu. Appl. Phys. Lett. **69**, 2205 (1996).
- [23] K. Knorr, L. Ehm, M. Hytha, B. Winkler, W. Depmeier. Eur. Phys. J. B **31**, 297 (2003).
- [24] Г.А. Китаев, Т.П. Большикова, Г.М. Фофанов, Л.Е. Ятлова, Н.М. Горюхина. В кн.: Кинетика и механизм образования твердой фазы. Сб. 170. УПИ, Свердловск (1968). С. 113–126.
- [25] В.П. Толстой. Успехи химии **62**, 260 (1993).
- [26] Z. Gu, L. Zou, Z. Fang, W. Zhu, X. Zhong. Nanotechnology **19**, 135 604 (2008).
- [27] K.-T. Yong, Y. Sahoo, M.T. Swihart, P.N. Prasad. J. Phys. Chem. C **111**, 2447 (2007).
- [28] B.A. Kairdolf, A.M. Smith, S. Nie. J. Am. Chem. Soc. **130**, 12 866 (2008).
- [29] R.W. Morton, D.E. Simon, J.J. Gislason, S. Taylor. Adv. X-ray Analysis **46**, 80 (2003).
- [30] X'Pert Plus Version 1.0. Program for crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B. V. Koninklijke Philips Electronics N. V.
- [31] W.H. Hall, G.K. Williamson. Proc. Phys. Soc. London B **64**, 937 (1951).
- [32] В.В. Клечковская, В.Н. Маслов, М.Б. Мурадов, С.А. Семилетов. Кристаллография **34**, 182 (1989).
- [33] Н.С. Белова, А.А. Урицкая, Г.А. Китаев. ЖПХ **75**, 1598 (2002).