

# Свойства наночастиц сульфида свинца в мультимерной структуре

© Н.Д. Жуков, А.Г. Роках, М.И. Шишкин<sup>¶</sup>

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: shishkin1mikhail@gmail.com

(Получена 12 июля 2017 г. Принята к печати 12 сентября 2017 г.)

Исследованы структурные и электрофизические свойства наночастиц PbS (размером 40–70 нм), полученных химической реакцией гидроксида натрия и нитрата свинца и осажденных электрофоретически на проводящую подложку. По составу и структуре наночастицы идентифицированы рентгеновским анализом как фаза чистого PbS с кубической гранцентрированной решеткой. По спектрам НИВО определены несколько минимумов, обусловленных плазменно-резонансным поглощением в области 10–17 мкм. Методами сканирующей электронной и туннельной микроскопии определены морфология слоя, форма и размеры наночастиц. По трехмерным топограммам определена тонкая структура поверхности — в виде множества (плотностью ~ 400 мкм<sup>-2</sup>) пирамидальных граненых острий с размерами 5–10 нм. Из анализа туннельно-токовых вольт-амперных характеристик отдельных наночастиц установлено наличие низкополевой эмиссии и определены величины барьера (1.6–1.8 эВ), которые объяснены в модели квантовой точки.

DOI: 10.21883/FTP.2018.06.45924.8686

## 1. Введение

Развитие технологий и применения материалов в электронике все более связано с полупроводниковыми наночастицами (ПНЧ). Особый интерес при этом вызывают ПНЧ с проявлениями квантовой размерности — квантовые частицы (квантовые точки). Размерное квантование происходит, когда длина волны де Бройля для электрона  $\lambda = h/p = h/(2m\mathcal{E})^{1/2}$  ( $h$  — постоянная Планка,  $m$  — масса,  $\mathcal{E}$  — энергия электрона) становится сравнима с шириной потенциальной ямы, в данном случае совпадающей с размером частицы. Для подавляющего большинства материалов  $\lambda \sim 1$  нм. Создание и использование частиц с размерами  $\sim 1$  нм сопряжено с большими химико-технологическими трудностями. Кроме того, в таких частицах не должны проявиться полупроводниковые свойства, определяемые много бóльшим, чем 2 нм, размером.

В связи с этими обстоятельствами представляют научный и практический интерес синтез и исследования относительно больших наночастиц на основе полупроводников с большими значениями  $\lambda$  благодаря малым значениям эффективной массы  $m$  и энергии  $\mathcal{E}$  электронов. К таким материалам относятся некоторые из узкозонных полупроводников  $A^{III}B^V$  и  $A^{IV}B^{VI}$ , специфика энергетических зон которых обуславливает наличие в них сверхлегких электронов. При концентрациях электронов, бóльших  $\lambda^{-3}$ , благодаря перекрытию их волновых функций, кулоновскому взаимодействию и самолокализации в относительно больших частицах ( $> 50$  нм) возможны явления, свойственные квантовым точкам — кулоновская блокада, низкополевая эмиссия, ограничение тока пространственным зарядом [1–3].

По условиям технологического синтеза наночастиц предпочтение среди указанных полупроводников может

быть отдано соединениям  $A^{IV}B^{VI}$ , для которых, в отличие от полупроводников  $A^{III}B^V$ , имеются обширные литературные данные по синтезу, свойствам и применениям наночастиц [4–6]. При этом, однако, усилия исследователей направлены на создание наночастиц супермалых размеров ( $< 10$  нм), с чем связаны проблемы синтеза и стабильности их свойств.

В данной работе нами исследованы свойства сульфида свинца (PbS), полученного в коммерческих условиях химическим способом из водного раствора в виде наночастиц-кристаллитов. Ранее нами исследованы нанозерна PbS в пленочной матрице сульфида кадмия [7].

## 2. Методика исследования

В работе исследован нанопорошок сульфида свинца, полученного для коммерческих целей химической реакцией гидроксида натрия и нитрата свинца с осаждением сероводородом, марки „химически чистый, для полупроводников“. Порошок после ультразвуковой обработки и седиментации в суспензии изопропилового спирта наносился электрофоретически на проводящие подложки в виде слоя мультимерной структуры.

Фазовый и структурный составы исследовались по методикам рентгеновского фазового анализа [8] на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (излучение  $CuK\alpha$ ). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN Международного центра по дифракционным данным (JCPDS, v. 2.02, 1999).

Форма и размеры наночастиц контролировались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Электрофизические свойства исследованы методами спектроскопии нарушенного полного внутреннего отра-

жения (НПВО) [9] и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [10].

Метод НПВО позволяет по спектрам пропускания порошковых материалов получать данные о собственном, примесном и плазменно-резонансном поглощении. Измерения спектра НПВО проводились на инфракрасном (ИК) фурье-спектрометре Nicolet 6700 с использованием приставки, позволяющей максимально снизить рассеяние света за счет плотного контакта с оптически более плотной средой образца, получаемого прессованием порошка. Анализ спектра в области плазменного резонанса проводился с использованием основных соотношений для частоты  $\omega$  и длины волны  $\lambda_\omega$  в полупроводниках [7,11]:

$$\omega^2 = nq^2(m\varepsilon)^{-1}, \quad \lambda_\omega = 2\pi c/\omega = 2\pi c q^{-1} n^{-1/2} (m\varepsilon)^{1/2},$$

где  $q$  — заряд электрона,  $m$  — масса электрона,  $n$  — концентрация электронов в зоне проводимости,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $c$  — скорость света.

Метод СТМ позволяет измерять топограммы рельефа поверхности, определять зоны атомарной чистоты по качеству топограмм и туннельно-токовой характеристике, получать трехмерное (3D) изображение рельефа с нанометровым разрешением, определять спектры плотности и параметры уровней электронных состояний, характеристики эмиссии и инжекции электронов в приповерхностной зоне полупроводника. Измерения проводились на сканирующем туннельном микроскопе Nanoeducator-2-NT-MDT, позволяющем получать изображения поверхности с атомарным разрешением по методикам, описанным в работах [1,10]. Величины зазора между зондом и образцом измерялись по высотнотокковым характеристикам и варьировались от 0 до 10 нм. Использование платино-иридиевого зонда, формируемого путем травления и вытягивания нити, в режиме сканирования позволяло иметь разрешение по координатам не хуже долей 1 нм.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводились в пределах величин тока от  $10^{-11}$  до  $10^{-7}$  А, напряжений от 0 до 5 В. В автоматическом режиме измерялись не менее 10 ВАХ на точку в нескольких точках на поверхности образца. По воспроизводимости результатов измерений отбирались точки устойчивого контакта, после чего проводились усреднения ВАХ. Результаты измерений обрабатывались по общепринятым методикам для сканирующей зондовой микроскопии полупроводниковых материалов и наноструктур [10], с использованием программы Gwyddion, таблиц и построенных графиков в формате Excel. Аппроксимация кривых аналитическими формулами проводилась при максимальных значениях величин коэффициентов достоверности — не менее 0.995. Достоверность результатов метода качественно подтверждалась также соответствием эмиссии из платино-иридиевого

зонда формуле Фаулера–Нордгейма и структурой вычисленных по ВАХ и построенных кривых плотности электронных состояний по СТМ-методике [10].

Методом исследования ВАХ  $I(U)$  было сопоставление экспериментальных данных с теоретическими и создание на этой основе физической модели процесса. При анализе использованы варианты описания процессов эмиссии электронов из металла и полупроводника с участием уровней локализованных электронных состояний в его приповерхностной области [12]. Для металла при условии, что поле в него не проникает, и для полупроводника при условии, что поле в него проникает и имеет величины  $< 3 \cdot 10^7$  В/см, теория дает выражение для тока эмиссии [12]

$$I = AC(qE)^2 \psi^{-1} S \exp[-bBFm^{1/2}(qE)^{-1} \psi^{3/2}] \\ = AU^2 \exp[-BU^{-1}], \quad (1)$$

где  $E$  — напряженность электрического поля в эмиссионном зазоре у поверхности образца,  $\psi$  — величины барьера для электронов при эмиссии (например, работа выхода),  $S$  — площадь зоны эмиссии („стекания“) электронов на образце,  $C$  — поправочная функция, равная единице для случая металла и зависящая от параметров материала для случая полупроводника,  $F$  — табулированная функция Нордгейма в зависимости от параметра  $[(qE)^{1/2} \psi^{-1}]$ ; числовые постоянные равны  $A = q(8\pi h)^{-1}$ ,  $B = 8\pi h^{-1} \sqrt{2}$ ,  $b = 1$  для случая металла и  $b = 1/3$  для случая полупроводника.

Формула (1) получена для одномерной модели. Условие одномерности более точно выполняется при условии минимального зазора. По этой и некоторым другим причинам в экспериментах использованы варианты с минимально возможными размерами зазора  $d$  — не более 5 нм. При этом предварительно было доказано, что эмиссия электронов в зазоре проявляется при величинах зазора  $> 2$  нм. В рамках одномерной модели величину поля  $E$  можно принять равной  $U/d$ , где  $U$  — напряжение на зазоре,  $d$  — величина зазора между зерном и зондом.

При анализе использовались литературные данные по значениям работы выхода для PbS [13,14] и результаты собственных измерений зондовым методом Кельвина.

### 3. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1 представлено СЭМ-изображение поверхности мультимерного слоя нанопорошка PbS. Зерна представляли собой граненые уплощенные кристаллиты с размерами 40–70 нм.

С помощью рентгеноструктурного анализа идентифицирован состав порошка как фаза чистого PbS с кубической гранецентрированной решеткой (рис. 2). Это позволяло считать данный нанопорошок аналогичным

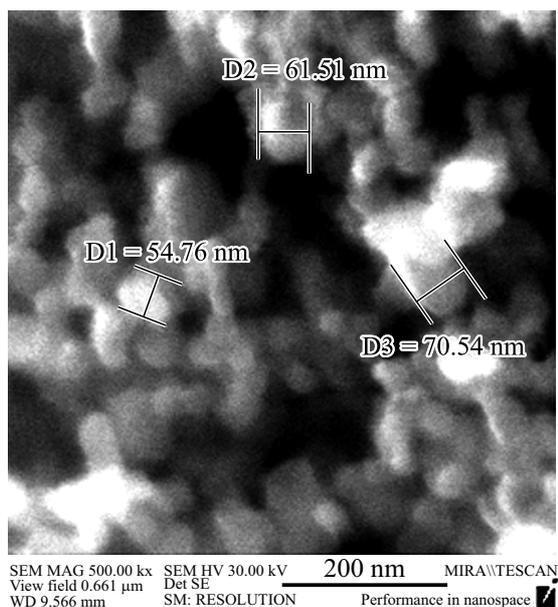


Рис. 1. СЭМ-изображение нанопорошка PbS с определением характерного размера зерен (D1, D2, D3).

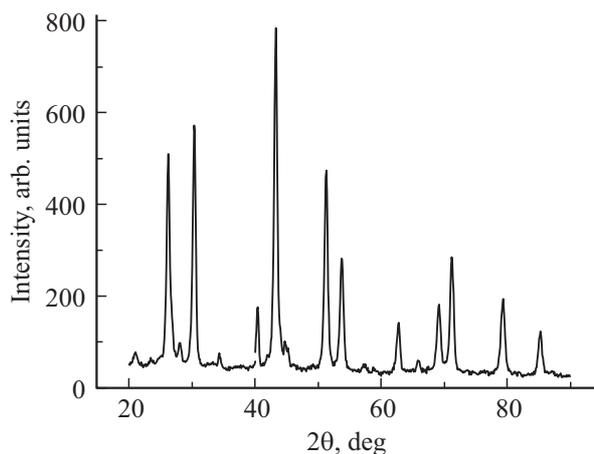


Рис. 2. Рентгенограмма порошка PbS.

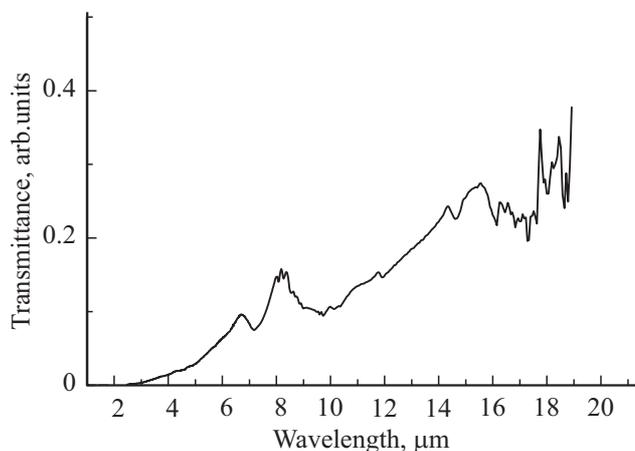


Рис. 3. Спектр НПВО порошка PbS.

полученному, например, механическим размалыванием монокристалла. На рентгенограмме помимо основной фазы PbS обнаружено незначительное присутствие не идентифицированной фазы, возможно, связанной с окислами.

На рис. 3 представлен спектр НПВО, где наблюдается несколько минимумов, связанных с поглощением. Поглощение в области 10–17 мкм, наиболее вероятно, связано с плазменно-резонансными явлениями. Используя формулу  $\lambda_{\omega} = 2\pi c q^{-1} n^{-1/2} (m\epsilon)^{1/2}$ , табличные значения для эффективной массы электрона ( $\sim 0.05m_0$ ) [4] и относительной диэлектрической высокочастотной проницаемости сульфида свинца ( $\sim 17$ ) [15], определили значение концентрации электронов в зоне проводимости  $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует уровню проводимости используемого в работе узкозонного полупроводника PbS по данным сертификата.

Максимум поглощения в области  $\sim 7$  мкм, предположительно, может быть связан с примесным поглощением кислорода ввиду повышенного химического сродства наночастиц сульфида свинца к кислороду воздуха. В работе [16] обнаружено, что окисление нанопорошков PbS с размером частиц 10–20 нм начинается при температуре на 450 К ниже температуры начала окисления обычного (объемного) сульфида свинца (870 К). В работе [17] показано, что имплантирование ионов кислорода приводит к образованию кислородом единственного квазилокального акцепторного уровня, расположенного на расстоянии 0.16 эВ от потолка валентной зоны, что в нашем случае близко соответствует длине волны указанного максимума.

На рис. 4 представлена типичная трехмерная (3D) топограмма поверхности фрагмента мультимерного слоя. Видно, что структура представляет собой наноразмерный „частокот“ граненых пирамидальных острий с плотностью  $\sim 400 \text{ мкм}^{-2}$ , высота острий — до 10 нм, площадь расположения одного острия составляет  $\sim 2500 \text{ нм}^2$ , размер вершины острия — несколько нанометров. Исходя из этого и судя по размерам и расположению наночастиц (рис. 1) можно считать, что

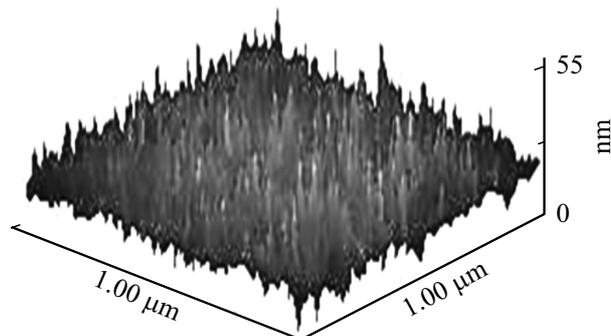


Рис. 4. Туннельно-токовая 3D топограмма фрагмента поверхности мультимерного слоя.

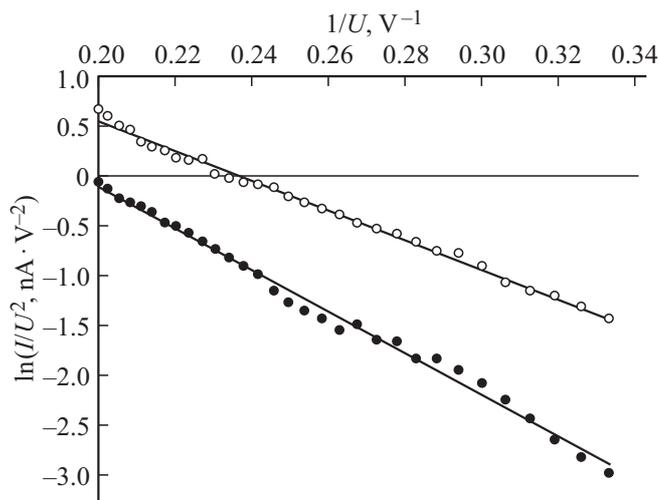


Рис. 5. ВАХ эмиссии из платино-иридиевого зонда.

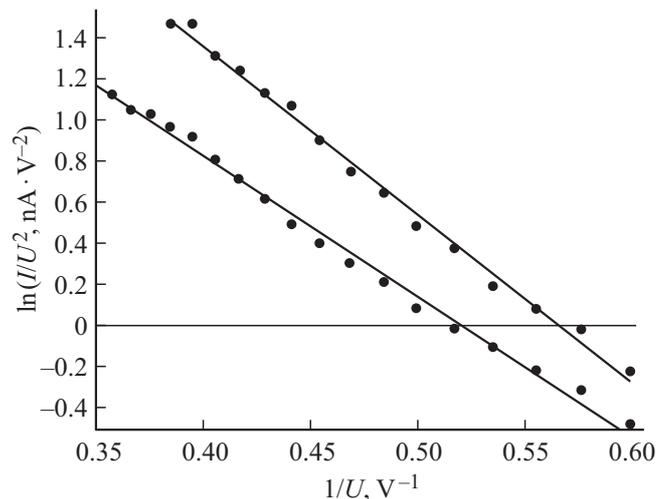


Рис. 6. ВАХ эмиссии из нанозерен сульфида свинца.

каждая из наночастиц на своей поверхности имеет одно острие.

На рис. 5 представлены ВАХ эмиссии из зонда в двух случаях, определяющих границы области измеренных значений. Эмиссия из металлических острий хорошо изучена и достаточно точно интерпретируется формулой Фаулера–Нордгейма [12]:

$$I = A^* U^2 \exp[-B^* U^{-1}] = 1.55 \cdot 10^{-6} (S/d^2) \psi^{-1} k^2 U^2 \exp(-6.85 \psi^{3/2} dk^{-1} U^{-1}),$$

где  $k$  — форм-фактор (коэффициент) усиления поля на острие зонда; размерность параметров:  $S$  в  $\text{nm}^2$ ,  $d$  в  $\text{nm}$ ,  $\psi$  в эВ. Приняв табличное значение  $\psi$  для сплава платина–иридий (<http://infotables.ru/fizika/132-rabotavykhoda-elektronov-iz-metallov-tablitsa>)  $\sim 5$  эВ, учтя, что в эксперименте  $d = 5$  нм, и получив параметр наклона аппроксимирующих прямых по рис. 2  $B^* \approx 20$ , находим

значения параметра  $k \approx 20$ . Получив из рис. 5 значения величин  $A^*$  отсечки экстраполированных прямых ( $1/U = 0$ ), по приведенной выше формуле находим значения параметра  $S \sim 1 \text{ nm}^2$ , по которым определяем значения площади протекания тока на поверхности полупроводника:  $kS \approx 20 \text{ nm}^2$ .

Эти оценки указывают на то, что в зазоре величиной 5 нм поле распределено так, что ток протекает между точкой зонда ( $\sim 1$  нм) и поверхностной зоной полупроводника размером  $\sim 5$  нм. Такое распределение поля и соответственно тока определяется соотношениями проводимости металлического зонда и полупроводникового образца, величин зазора, формой и размером зоны эмиссии. Судя по 3D топограмме (рис. 4), эмиссия происходит из острия с размером вершины  $\sim 5$  нм.

На рис. 6 представлены ВАХ эмиссии из полупроводника в двух случаях, определяющих границы области значений наклона линий тренда. Экспериментальные значения  $B^*$ , найденные по измерениям в количестве 12 точек, равны  $(6.5 \pm 1)$ . Расчетное значение  $B^*$  в формуле (1) составляет  $6.42 F \psi^{3/2}$ , откуда находятся величины  $F \psi^{3/2} \approx (1 \pm 0.15)$ . При этом учтено, что эффективная масса электрона для сульфида свинца  $m \approx 0.05 m_0$ . Вычисленное значение параметра  $[(qE)^{1/2} \psi^{-1}] \approx 0.7$  дает  $F \approx 0.45$  [12]. Тогда получаем  $\psi^{3/2} \approx (2.1 \pm 0.7)$ ,  $\psi \approx 1.6\text{--}1.8$  эВ.

Полученные величины параметра  $\psi$  имеют в анализе принципиальное значение. При их нахождении была принята эффективная масса электрона для PbS  $m \approx 0.05 m_0$ . На самом деле данные в разных источниках различаются и значения колеблются в пределах  $(0.01\text{--}0.08) m_0$  [4–6]. Использование этих значений при расчетах приводит к расширению интервала для параметра  $\psi$  в пределах  $\sim (1.4\text{--}2.2)$  эВ. Эти значения важно сопоставить с данными для работы выхода в PbS, которые в литературе малочисленны и разноречивы, находятся в интервале 3.5–4.5 эВ [18]. Наши измерения по методу Кельвина дали значения 4.2–4.5 эВ.

По приведенным выше данным можно отметить ряд особенностей.

Благодаря малым значениям эффективной массы электронов и большим величинам относительной диэлектрической проницаемости предельные значения плазменно-резонансной длины волны могут быть значительными (до 100 мкм) при реально возможных относительно малых величинах концентрации электронов проводимости ( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Это позволит использовать плазменный резонанс в PbS для регистрации и генерации длинноволнового (терагерцевого) излучения.

Величины порога поля эмиссии практически на порядок меньше значений порога эмиссии для металлов [12], так что можно говорить о низкополевой эмиссии. В отличие от металлов, в приповерхностном слое полупроводника проявляются эффекты Шоттки, локализации и размерного квантования заряда, существенно влияющие на процесс эмиссии электронов.

Значение барьера эмиссии электронов в исследованной наноструктуре на 1.3–3 эВ меньше работы выхода в объемном материале. Это может быть связано с тем, что электроны эмитируются в приповерхностной зоне острия не от дна зоны проводимости, а с энергетического уровня, расположенного выше уровня Ферми на 1.3–3 эВ. Это возможно, если предположить, что в острие, как в квантовой точке, электроны локализованы в состояниях, энергия которых определяется подобно случаю экситона Бора —  $\mathcal{E} \approx h^2/(2ma^2)$ , где  $a$  — размер квантовой точки, в данном случае острия. При  $a = 5$  нм и  $m = (0.02–0.08)$  эВ  $\mathcal{E} \approx (0.8–2.8)$  эВ, что соответствует значениям 1.3–3 эВ.

Важной частью работы явилось обнаружение и исследование тонкой структуры поверхности наночастиц в виде множества граненных пирамидальных квантово-размерных образований — наноострий. Технологическую природу этих образований предстоит далее исследовать. Их состав, как следует из анализа ВАХ, вероятно, совпадает с составом наночастиц PbS. Действительно, если предположить, например, что наноострия состоят из металла (свинца), то при эмиссии между зондом и острием форм-фактор усиления поля  $k$  должен быть равен единице. Тогда для эмиссии из зонда параметр  $V^*$  будет в 20 раз больше, чем найденный экспериментально. С другой стороны, для эмиссии из металлического наноострия необходимо принять  $m/m_0 = 1$ , что приведет к абсурдным величинам работы выхода для металлического острия,  $< 1$  эВ.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе исследованы структурные и электрофизические свойства наночастиц PbS (40–70 нм), полученных химическим способом и осажденных электрофоретически на проводящую подложку. Рентгеновским анализом они идентифицированы по составу и структуре как фаза чистого PbS с кубической гранецентрированной решеткой. По спектрам НПВО определены несколько минимумов, обусловленных плазменно-резонансным поглощением, в области 10–17 мкм. Методами сканирующей электронной и туннельной микроскопии определены морфология слоя, форма и размеры наночастиц. По 3D топограммам определена тонкая структура поверхности, она имеет вид множества (плотность  $\sim 400$  мкм<sup>2</sup>) пирамидальных граненных острий с размерами 5–10 нм. Из анализа туннельно-токовых ВАХ отдельных наноострий установлено наличие низковольтной эмиссии и определены величины барьера: 1.6–1.8 эВ. Результаты интерпретированы в модели квантовой точки.

Материал нанопорошка получен и предоставлен индивидуальным предпринимателем А. Духаниным (Москва). По данным автора технологии, нанопорошок по сертификату представлен как аморфный полупроводник и используется для изготовления приемников инфра-

красного излучения. Вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что при современных методах исследования понятие „аморфный“ становится весьма относительным, поскольку каждое зерно имеет тонкую кристаллическую структуру и ближний порядок. Для выяснения технологических тонкостей, определяющих структурные свойства наночастиц, необходимо продолжение исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-07-00136 и 16-07-00226.

#### Список литературы

- [1] Н.Д. Жуков, Е.Г. Глуховской, Д.С. Мосияш. ФТП, **50** (7), 911 (2016).
- [2] Н.Д. Жуков, Е.Г. Глуховской, А.А. Хазанов. ФТП, **50** (6), 772 (2016).
- [3] Е.Г. Глуховской, Н.Д. Жуков. Письма ЖТФ, **41** (14), 47 (2015).
- [4] А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. *Синтез полупроводниковых наночастиц сульфида свинца и сульфида кадмия* (М., МГУ, 2011) с. 26.
- [5] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. *Наноструктурированные халькогениды свинца* (Ярославль, ЯрГУ, 2011) с. 16.
- [6] О.А. Александрова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. *Халькогениды и оксиды элементов IV группы* (СПб., Технолит, 2008) с. 213.
- [7] А.Г. Роках, Д.И. Биленко, М.И. Шишкин, А.А. Скапцов, С.Б. Вениг, М.Д. Матасов. ФТП, **48** (12), 1602 (2014).
- [8] Е.К. Васильев, М.М. Нахмансон. *Качественный рентгенофазовый анализ* (Новосибирск, Наука, 1986).
- [9] И.В. Колесник, Н.А. Саполетова. *Инфракрасная спектроскопия* (М., МГУ, 2011) с. 30.
- [10] С.А. Рыков. *Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур* (СПб., Наука, 2001).
- [11] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М.М. Катаяма. *Введение в физику поверхности* (М., Наука, 2006) с. 116.
- [12] Н.В. Егоров, Е.П. Шешин. *Автоэлектронная эмиссия* (М., Интеллект, 2011) гл. 3, с. 366.
- [13] Х.И. Ибрагимов, В.А. Корольков. *Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях* (М., Интернет Инженеринг, 2002) с. 520.
- [14] А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, А.Ю. Рашковский, Ю. Голан, А. Ошеров, Н. Ашкенази. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **46** (6), 563 (2010).
- [15] J.R. Dixon, H.R. Riedl. *Phys. Rev.*, **140** (4A), A1283 (1965).
- [16] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. *Журн. неорган. химии*, **56** (12), 1951 (2011).
- [17] А.Н. Вейс. *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки*, № 1 (213), 9 (2015).
- [18] С.Ф. Мусихин, О.В. Рабизо, В.И. Ильин, А.С. Федоров, Л.В. Шаронова. ФТП, **34** (11), 1380 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

## Properties of PbS nanoparticles in multi crystalline structure

*N.D. Zhukov, A.G. Rokakh, M.I. Shishkin*

Saratov State University,  
410012 Saratov, Russia

**Abstract** The study was made of structural and electro physical properties of PbS nanoparticles (40–70 nm) produced by a chemical reaction of sodium hydroxide with lead nitrate and deposited by means of electrophoretic precipitation on a conductive substrate. The composition and the structure were identified by the X-ray analysis as relating to PbS phase with face-centered cubic lattice. The minimums in the spectrum of frustrated total internal reflection at 10–17  $\mu\text{m}$  are due to plasma resonance absorption. Morphology of the film, form and size of nanoparticles were specified by the instrumentality of methods of scanning electron and tunnel microscopy. Fine structure of the surface which looks like a set of pyramidal faceted spikes ( $\sim 400 \mu\text{m}^2$ ) with size of 5–10 nm has been found out on the three-dimensional topograms. Analysis of tunnel current–voltage characteristics of isolated spikes enabled to establish presence of low-field emission and determined barrier heights (1.6–1.8 eV) were explained via quantum dot model.