

# Структура и оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида свинца

© С.И. Садовников<sup>¶</sup>, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
602990 Екатеринбург, Россия

(Получена 10 марта 2010 г. Принята к печати 19 марта 2010 г.)

Методом рентгеновской дифракции изучена кристаллическая структура пленок сульфида свинца (PbS), полученных химическим осаждением на стеклянную подложку. Толщина синтезированных пленок  $\sim 120$  нм, размер областей когерентного рассеяния  $\sim (70-80)$  нм, величина микронапряжения  $\sim 0.20\%$ . 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  $D0_3$ , отличающуюся от структуры  $B1$ , характерной для крупнозернистого PbS. В кубической структуре нанопленок PbS реализуется скрытое нестехиометрическое распределение атомов S и вакансий по октаэдрическим позициям  $4(b)$  и тетраэдрическим позициям  $8(c)$ . В диапазоне длин волн 200–3270 нм измерено оптическое пропускание нанокристаллических пленок PbS. Наиболее заметное изменение пропускания наблюдается в области длин волн от 700–800 до 1600–2000 нм (энергии фотонов от  $\sim 1.8$  до  $\sim 0.7$  эВ). Установлено, что ширина запрещенной зоны составляет 0.83–0.85 эВ, т. е. больше ширины зоны монокристаллического PbS, равной 0.41 эВ.

## 1. Введение

В нормальных условиях крупнозернистый (bulk) сульфид свинца (PbS) является прямым узкозонным полупроводником типа  $A^{IV}B^{VI}$  с кубической структурой  $B1$ . По данным [1–3], при температуре 300 К ширина запрещенной зоны монокристаллического сульфида свинца и поликристаллических крупнозернистых пленок PbS равна  $E_b = 0.41-0.42$  эВ. Сульфид свинца широко применяется в инфракрасной технике и оптоэлектронике для создания тонкопленочных детекторов, работающих в инфракрасной области спектра.

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. Наноструктурированный сульфид свинца, в основном в виде пленок, может использоваться для расширения спектрального диапазона инфракрасных детекторов, предназначенных для обнаружения тепловых источников, в фотоумножителях, приборах ночного видения и оптических переключателях.

Переход к нанокристаллическому состоянию может сопровождаться изменением кристаллической структуры сульфида свинца. Авторы [4] при изучении пленок обнаружили кубический (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) нестехиометрический сульфид свинца  $PbS_{0.90}$  со структурой  $B3$ . Недавно показано [5,6], что нанокристаллические пленки сульфида свинца с размером наночастиц 70–80 нм и менее имеют специфическую кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) кристаллическую структуру, отличающуюся от структуры  $B1$ , характерной для крупнозернистого PbS. Однако тип обнаруженной новой кубической структуры пленок PbS авторы работ [5,6] не определили. Поскольку

кристаллическая структура пленок PbS, изученных в работах [5,6], отличается от известных структур типа  $B1$  и  $B3$ , то и свойства их тоже могут отличаться.

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в определении кристаллической структуры пленок PbS, полученных химическим осаждением, и изучении их оптических свойств.

## 2. Методики получения и исследования пленок

Пленки сульфида свинца на стеклянных подложках получали в жидкостном термостате ТЖ-ТС-01 химическим осаждением в течение 80 мин из водных растворов ацетата свинца  $Pb(OAc)_2$  и диамида тиоугольной кислоты  $(NH_2)_2CS$  в присутствии цитрата натрия  $Na_3Cit$  и гидроксида натрия  $NaOH$  при  $pH = 12$  и температуре 325 К. При меньшем времени осаждения толщина пленок была слишком мала (менее 40 нм) и не позволяла определить их структуру методом рентгеновской дифракции. Величину  $pH$  контролировали иономером  $pH/Ion$  Meter CyberScan 2100 (Eutech Instruments) с программным обеспечением CyberComm Pro DAS Software. Подробно условия синтеза пленок описаны ранее [7].

Кристаллическую структуру нанопленок PbS изучали *in situ* на рентгеновском автодифрактометре Philips X'Pert при нагреве образцов в интервале температур от 293 до 423 К с шагом 40 К. Для проведения отжиговых экспериментов стандартный приборный столик дифрактометра заменили на керамический держатель печи. Структуру пленок, отожженных на воздухе при более высокой температуре, от 423 до 573 К, изучали после их охлаждения до 300 К. Все рентгеновские измерения проводили методом Брегга–Брентано в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов  $2\theta$  от 18 до 90° с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.016^\circ$  и экспозицией 600 с в каждой точке. Дифрактометр Philips X'Pert был оборудован

<sup>¶</sup> E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

дован позиционно-чувствительным быстродействующим секторным детектором X'Celerator, который является интегральным устройством из нескольких параллельных детекторов [8] и фиксирует интенсивность отражения не в отдельной точке, как обычный пропорциональный детектор, а в диапазоне углов  $2\theta$  шириной  $7.2^\circ$ . Благодаря этому время измерения рентгенограммы без потери качества разрешения сокращается с 600 ч в случае обычного детектора до 6 ч при использовании детектора X'Celerator.

Инструментальную ширину (функцию разрешения дифрактометра) определяли в специальном дифракционном эксперименте на кубическом гексабориде лантана  $\text{LaB}_6$  (NIST Standart Reference Powder 660a) с периодом решетки  $a = 0.41569162$  нм. Найденная функция разрешения дифрактометра Philips X'Pert имеет вид  $\text{FWHM}_R(2\theta) = \sqrt{u \text{tg}^2 \theta + v \text{tg} \theta + w}$ , где  $u = 0.0023$ ,  $v = 0.0075$ ,  $w = 0.007$ . Определение фазового состава образцов и параметров кристаллической решетки фаз, а также окончательное уточнение структуры пленок проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [9]. Профиль дифракционных отражений моделировали функцией псевдо-Фойгта, фон описывали полиномом Чебышева 5-го порядка.

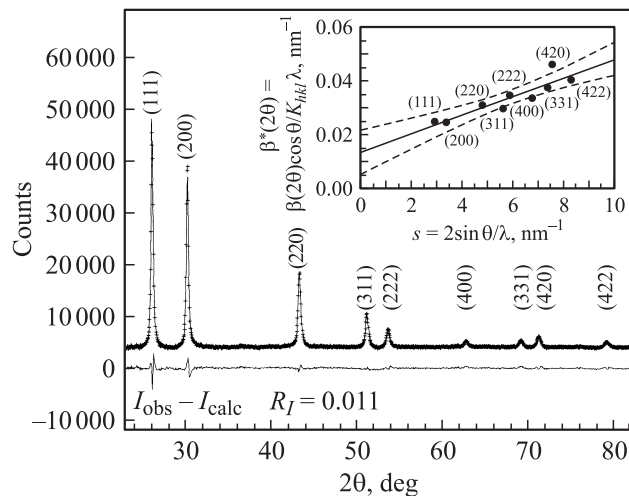
Микроструктуру, химический состав и размер зерен пленок определяли также методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энерго-дисперсионным анализатором JED 2300 в отраженных электронах и вторичных электронах.

Оптические свойства пленок PbS исследовали методом пропускания в диапазоне длин волн  $\lambda = 200\text{--}3270$  нм на ультрафиолетовом спектрофотометре PerkinElmer UV/VIS/NIR Spectrometer Lambda 900 при температуре 300 К. Толщину  $H$  пленок определяли на микроинтерферометре МИИ-4. Спектры оптического пропускания и толщину пленок измеряли после каждого отжига.

### 3. Особенности кристаллической структуры пленок PbS

Рентгенограмма синтезированной пленки PbS показана на рис. 1. На ней и на рентгенограммах пленок PbS, отожженных при температурах до 523 К включительно, присутствуют отражения только одной фазы — кубического сульфида свинца. Отжиг при температурах  $T \geq 573$  К сопровождался, как показали рентгеноструктурные исследования, частичным окислением пленки с образованием поверхностной оксидно-сульфатной фазы  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ . Ее содержание в пленках, отожженных при  $T \geq 573$  К, достигало более 25% по массе.

Для уточнения структуры использовали рентгенограммы только однофазных нанопленок PbS, синтезированной и отожженной при 473 и 523 К, и на первом этапе рассматривали три модели кубической структуры: 1) структура типа B1; 2) структура типа B3;



**Рис. 1.** Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы синтезированной нанокристаллической пленки сульфида свинца PbS с кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структурой типа  $D0_3$  (показана только каждая третья экспериментальная точка), а также (нижняя кривая) разность ( $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ ) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. На вставке — зависимость приведенного уширения  $\beta^*(2\theta)$  дифракционных отражений от величины вектора рассеяния  $s$  и ее линейная аппроксимация; штрих-пунктирными линиями показан 95-процентный доверительный интервал определения  $\beta^*(2\theta)$  как функции  $s$ ; средний размер частиц  $\langle D \rangle$  получен экстраполяцией зависимости  $\beta^*(s)$  к значению  $s = 0$ . Излучение  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ .

3) промежуточная или двухфазная структура, в которой относительное количество PbS со структурой B1 равно  $y$ , а относительное количество PbS со структурой B3 равно  $(1 - y)$ . Аппроксимация экспериментальных рентгенограмм расчетом в модели двухфазной пленки дала величину  $y = (0.90 \pm 0.02)$  и лучшую сходимость (фактор сходимости  $R_{I(B1+B3)} = 0.04$ ), чем аппроксимация в предположении, что пленка содержит одну фазу со структурой B1 или B3 (факторы сходимости  $R_{I(B1)} = 0.05$  и  $R_{I(B3)} = 0.12$  соответственно). Вместе с тем из аппроксимации следует, что периоды фаз со структурами B1 и B3 абсолютно одинаковы. С физической точки зрения это мало вероятно и указывает на то, что пленка PbS однофазна, но ее структура отличается от структур типа B1 и B3, хотя и схожа с ними.

Основной фазой пленки PbS в двухфазной модели является фаза со структурой B1. Поэтому можно предположить, что реальная структура пленки PbS относится к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ , но атомы серы в ней размещаются не только в октаэдрических междуузлиях (позиции 4(b)), но и в тетраэдрических междуузлиях (позиции 8(c)). В пленках PbS с такой структурой атомы S статистически, с вероятностями  $y$  и  $(1 - y)/2$ , занимают октаэдрические позиции 4(b) и тетраэдрические позиции 8(c) соответственно. В результате в кубической структуре нанопленок PbS реализуется скрытое нестехиометрическое распределение атомов S и вакансий по

Кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структура типа  $D0_3$  нанокристаллической пленки  $PbS_{0.84}^{4(b)}S_{0.16}^{8(c)}$  при температуре 293 К (постоянная решетки  $a = 0.59395$  нм)

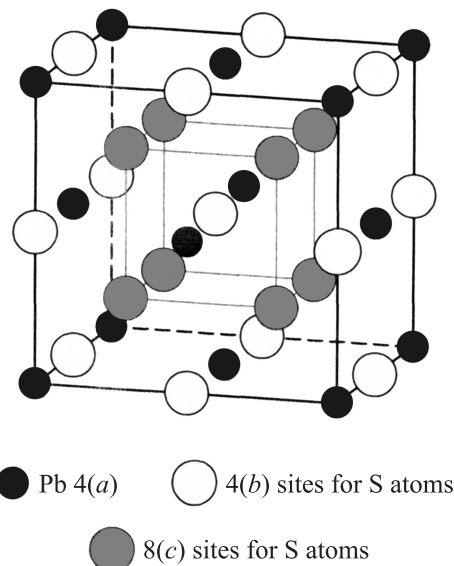
Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
		$x/a$	$y/a$	$z/a$	
Pb	4(a)	0	0	0	1
S1	4(b)	0.5	0.5	0.5	0.84
S2	8(c)	0.25	0.25	0.25	0.08

гранцентрированной и простой кубическим неметаллическим подрешеткам. Обнаруженная структура относится к типу  $D0_3$ , но с частичным неупорядоченным заполнением двух типов позиций. Как показала обработка рентгенограмм, вероятности заполнения позиций 4(b) и 8(c) равны  $\sim 0.84$  и  $\sim 0.08$  соответственно. 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  $PbS_{0.84}^{4(b)}S_{0.16}^{8(c)}$  (см. таблицу) или, в общем виде,  $PbS_y^{4(b)}S_{1-y}^{8(c)}$ . Ранее надежных экспериментальных доказательств заполнения атомами серы тетраэдрических позиций в кубических сульфидах не было. Проведенный отжиг нанопленок PbS показал, что найденная в них новая кубическая структура типа  $D0_3$  (рис. 2) стабильна, как минимум, вплоть до температуры 423 К.

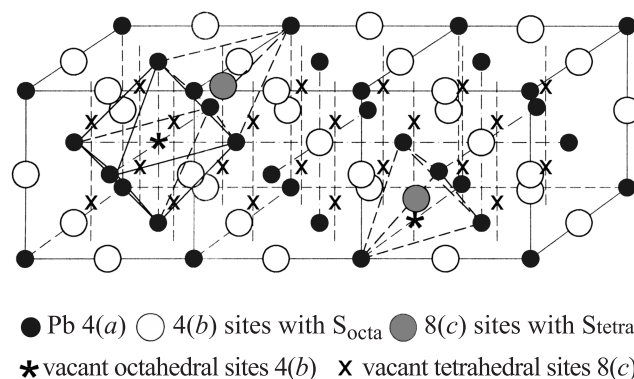
В обычных структурах типа  $D0_3$  атомы двух сортов M и X заполняют все позиции, поэтому соединения (или интерметаллиды) с такой структурой имеют общую формулу  $MX_3$  ( $BiF_3$ ,  $AlFe_3$ , сверхструктура  $Fe_3Si$  и т.д.). Исключением являются только гидриды редкоземельных металлов  $LnH_{3-x}$  со структурой  $D0_3$ , которые всегда имеют дефектную водородную подрешетку. Однако в гидридах  $LnH_{3-x}$  тетраэдрические позиции 8(c) полностью заняты атомами водорода, нестехиометрия достигается за счет частичного заполнения водородом позиций 4(b). В случае же сульфида свинца степень заполнения октаэдрических позиций 4(b) атомами S равна  $y$  и достаточно велика (близка к 1), а степень заполнения тетраэдрических позиций 8(c) равна  $(1-y)/2$  и значительно меньше единицы. Помимо гидридов  $LnH_{3-x}$  отдаленными аналогами обнаруженной новой фазы PbS можно считать кубический (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) монооксид ванадия  $V_xO_z$  [10] со структурой  $D0_3$  и его тетрагональную сверхструктуру  $V_{52}O_{64}$  [11], в которых большинство атомов ванадия размещается в октаэдрических позициях 4(a) и только малая часть атомов V находится в тетраэдрических междуузлиях 8(c).

Заполнение атомами S позиций 4(b) и 8(c) с вероятностями  $\sim 0.84$  и  $0.08$  означает, что в структуре изученной нанокристаллической пленки примерно из каждых двенадцати октаэдрических междуузлий десять заняты атомами S, а два — пустые. В кубической структуре с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  число тетраэдрических междуузлий в 2 раза больше числа октаэдрических

междуузлий. Поэтому на 12 октаэдрических междуузлий приходится 24 тетраэдрических междуузлия, из них два заняты атомами S, а остальные вакантны. Отсутствие сверхструктурных отражений означает, что размещение атомов серы на позициях каждого типа является неупорядоченным, статистическим. В соответствии с этим на рис. 3 показана модель кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуры типа  $D0_3$  пленки PbS. Как видно из рис. 3, при заполнении ионом серы тетраэдрического междуузлия



**Рис. 2.** Распределение атомов Pb и S в элементарной ячейке кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуры типа  $D0_3$  нанопленки  $PbS \equiv PbS_{0.84}^{4(b)}S_{0.16}^{8(c)}$ . Показаны позиции 4(a), занятые атомами Pb, октаэдрические позиции 4(b), статистически с вероятностью  $y$  занятые атомами S, тетраэдрические позиции 8(c), статистически с вероятностью  $(1-y)/2$  занятые атомами S.



**Рис. 3.** Модель кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуры типа  $D0_3$  нанопленки  $PbS_{0.84}^{4(b)}S_{0.16}^{8(c)}$  со статистическим размещением атомов серы S в октаэдрических 4(b) и тетраэдрических 8(c) междуузлиях. Размещение части атомов S в тетраэдрических междуузлиях приводит к некоторому увеличению периода решетки по сравнению с периодом решетки  $a_{B1}$  сульфида свинца со структурой B1 и возникновению микронапряжений.

по меньшей мере одно из соседних октаэдрических междоузлий является пустым, т.е. в кристаллической решетке обсуждаемой кубической фазы имеется локальный ближний порядок, приводящий к возникновению микронапряжений. Действительно, в работах [5,6] показано, что размещение части атомов S в тетраэдрических междоузлиях приводит к некоторому увеличению периода решетки по сравнению с периодом решетки  $a_{B1}$  сульфида свинца со структурой B1 и возникновению микронапряжений, которые сохраняются и после отжига пленок при температурах 423, 473 и 523 К.

Все дифракционные отражения, наблюдаемые на рентгенограммах пленок, были заметно уширены из-за малого размера частиц и наличия в пленке микродеформаций. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений и оценка среднего размера областей когерентного рассеяния, принимаемого как средний размер  $\langle D \rangle$  частиц, были выполнены методом Вильямсона–Холла [12,13] по зависимости приведенного уширения  $\beta^*(2\theta) = \beta(2\theta) \cos \theta / K_{hkl} \lambda$  от длины вектора рассеяния  $s = 2 \sin \theta / \lambda$  (см. вставку на рис. 1); коэффициент  $K_{hkl} \geq 1$  есть постоянная Шеррера, величина которой зависит от формы частицы (кристаллита, домена) и от индексов  $(hkl)$  дифракционного отражения. Согласно оценке, в синтезированной пленке PbS средний размер частиц составляет 70 нм и размеры находятся в пределах от 35 до 160 нм, а величина микронапряжений равна  $\sim 0.20\%$ . После отжига при 473 и 523 К средний размер  $\langle D \rangle$  увеличился до 80 нм. Толщина синтезированной и отожженных пленок составляла  $(120 \pm 20)$  нм.

#### 4. Оптические характеристики пленок PbS

Оптическое пропускание измеряли на синтезированной пленке PbS и на той же пленке, отожженной в температурном интервале от 473 до 773 К с шагом 50 К [7]. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от размера наночастиц PbS в нанокристаллических пленках сульфида свинца определяли, используя оптические спектры пропускания синтезированной пленки и той же пленки после отжига только при температурах 473 и 523 К. Пленки, отожженные при  $T \geq 573$  К, содержали поверхностную оксидно-сульфатную фазу  $PbO \cdot PbSO_4$ , поэтому их спектры оптического пропускания для оценки величины  $E_g$  не использовали.

Для определения ширины запрещенной зоны использовали участки длин волн от  $\lambda = 700$ –800 до 1600–2000 нм (рис. 4), соответствующие энергии фотонов  $\hbar\omega$  от  $\sim 1.8$  до  $\sim 0.7$  эВ. Анализ оптических спектров при  $\lambda > 700$  нм позволял исключить ошибки в определении  $E_g$ , связанные с краем полосы поглощения стеклянной подложки, расположенным при  $\lambda \approx 320$  нм. Для количественной оценки  $E_g$  перейдем от спектров пропускания к спектрам поглощения. Оптическая плотность равна  $-\lg \tilde{T}$ , где  $\tilde{T} = I/I_0$  — коэффициент пропускания (отношение интенсивности  $I$  светового потока, прошедшего через вещество или материал, к интенсивности

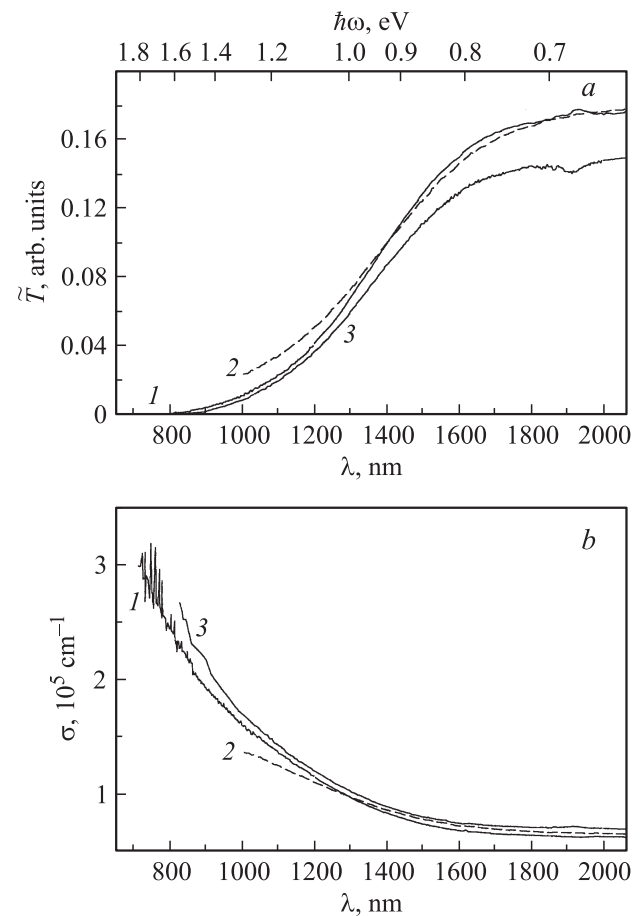
падающего потока  $I_0$ ). Коэффициент поглощения  $\sigma$  есть оптическая плотность, отнесенная к слою материала толщиной 1 см, и равен  $\sigma = -(\lg \tilde{T})/H$ , где  $H$  — толщина материала в сантиметрах. Таким образом, при известной толщине пленки можно перейти от спектров оптического пропускания к спектрам поглощения.

В нижней части рис. 4 для интервала длин волн  $700 < \lambda < 2000$  нм показаны спектры коэффициента поглощения синтезированной пленки PbS и той же пленки после отжига при температурах 473 и 523 К. Хотя толщина изученных пленок практически одинакова, абсолютные значения коэффициента поглощения  $\sigma$  и зависимости  $\sigma(\lambda)$  немного различаются, особенно в области  $\lambda < 1500$  нм. Это может быть связано с разной шириной запрещенной зоны в пленках.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\sigma(\omega)$  для прямых разрешенных переходов [14–16] имеет вид

$$\sigma(\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2} / \hbar\omega, \quad (1)$$

где  $\omega = 2\pi c/\lambda$  — частота падающего излучения,  $c$  — скорость света,  $\hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda$  — энергия фотонов,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $A = 2e^2(2\mu_{ex})^{3/2}|P_{if}|^2/(\tilde{n}, c\hbar^2 m_0) = \text{const}$  — коэффициент,



**Рис. 4.** Спектры пропускания  $\tilde{T}(\lambda)$  (a) и поглощения  $\sigma(\lambda)$  (b) пленок сульфида свинца PbS: 1 — синтезированная пленка, 2 и 3 — пленки, отожженные при температурах 473 и 523 К соответственно.



не зависящий от частоты  $\omega$ ,  $\mu_{ex} = m_e m_h / (m_e + m_h)$  — приведенная масса экситона,  $m_e$ ,  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки,  $P_{if}$  — матричный элемент перехода между энергетическими уровнями  $i$  и  $f$ ;  $\tilde{n}$  — показатель преломления,  $e$  и  $m_0$  — заряд и масса свободного электрона. Обычно соотношение (1) записывают в виде уравнения

$$[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 = A^2(\hbar\omega - E_g), \quad (2)$$

которое более удобно для количественной обработки экспериментальных данных по оптическому поглощению и для оценки ширины запрещенной зоны. В идеальном случае при графическом представлении результатов измерений в координатах  $\hbar\omega$  —  $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2$  экспериментальные точки должны ложиться на прямую линию с наклоном  $A^2$ ; при  $\sigma(\omega)\hbar\omega = 0$  эта линия пересекает ось энергии  $\hbar\omega$  в точке  $\hbar\omega = E_g$ . В реальном эксперименте из-за размытия полосы поглощения зависимость  $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 = f(\hbar\omega)$  вблизи края полосы нелинейна, и потому ширину запрещенной зоны  $E_g$  определяют как величину отрезка, отсекаемого на оси  $\hbar\omega$  касательной к экспериментальной кривой поглощения. Этот прием оценки  $E_g$  использован, в частности, в работах [17,18] при изучении оптических спектров наночастиц сульфида свинца.

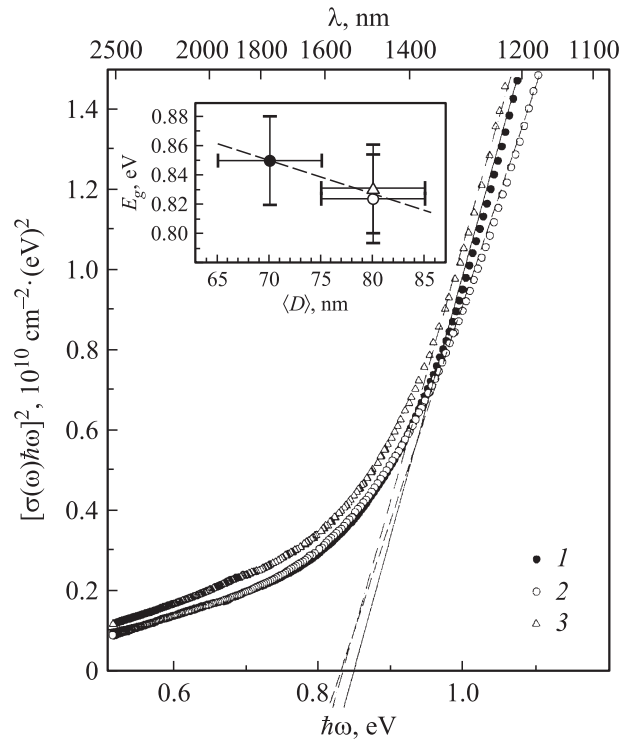
Формула (1) выведена без учета электронно-дырочного взаимодействия, которое может оказаться существенным в тех случаях, когда величина  $(\hbar\omega - E_g)$  не слишком велика. Спектральная зависимость оптического поглощения, полученная с учетом электронно-дырочного взаимодействия [19], имеет вид

$$\sigma(\omega) = B\{1 - \exp[-C(\hbar\omega - E_g)^{-1/2}]\}^{-1}, \quad (3)$$

где  $B$  и  $C$  — постоянные. В сульфиде свинца электронно-дырочное взаимодействие заметно экранировано большой диэлектрической проницаемостью (при 300 К величина диэлектрической проницаемости PbS составляет от 17.2 до 17.9 [17,20]), поэтому его оптическое поглощение лучше описывается зависимостью (1).

На рис. 5 показаны спектры поглощения нанокристаллических пленок сульфида свинца, построенные в координатах  $\hbar\omega$  —  $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2$ . Как видно, край полосы поглощения всех спектров размыт. Вблизи края поглощения наблюдается слабое увеличение коэффициента  $\sigma(\omega)$  с ростом энергии фотона в той области, где  $\hbar\omega$  меньше ширины щели. Эти длинные хвосты, наблюдаемые в спектрах всех пленок вблизи края полосы поглощения, обусловлены, в первую очередь, дисперсией размера наночастиц пленок, т.е. отклонением размера наночастиц от их среднего размера  $\langle D \rangle$ . В работе [21] такое уширение и размытие полос спектра поглощения названо „негомогенным“ уширением. Другими причинами размытия края полосы поглощения могут быть дефекты структуры полупроводника и (или) не прямые межзонные переходы.

Как видно из рис. 5, максимальная величина  $E_g = 0.85$  эВ наблюдается на синтезированной пленке PbS со средним размером наночастиц  $\langle D \rangle = 70$  нм.



**Рис. 5.** Спектры поглощения пленок сульфида свинца PbS, построенные в энергетической шкале, и оценка ширины запрещенной зоны: 1 — синтезированная пленка, 2 и 3 — пленки, отожженные при температурах 473 и 523 К соответственно. На вставке — изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  в зависимости от среднего размера  $\langle D \rangle$  наночастиц в пленке сульфида свинца.

Ширина запрещенной зоны пленок, отожженных при температурах 473 и 523 К, практически одинакова и равна 0.83 эВ, а средний размер наночастиц в этих пленках составляет 80 нм. Наблюдаемое различие  $E_g$  лежит в пределах ошибки эксперимента, равной  $\pm 0.03$  эВ и обусловленной размытием края полосы поглощения, но слабая тенденция к увеличению  $E_g$  при уменьшении размера наночастиц PbS в пленке все же имеется (см. вставку на рис. 5). Ширина запрещенной зоны монокристаллического сульфида свинца и поликристаллических крупнозернистых пленок PbS равна  $E_g = 0.41-0.42$  эВ [1-3]. С учетом этого можно считать, что на полученной нанопленке сульфида свинца наблюдается синее смещение полосы оптического поглощения. Действительно, теоретически показано [22-26], что уменьшение размера полупроводниковых частиц должно сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область.

Согласно [22,27], для монодисперсных по размеру полупроводниковых наночастиц зависимость положения полосы поглощения от размера  $D$  частиц в пренебрежении кулоновским взаимодействием описывается как

$$E_g = E_b - \mu_{ex} e^4 / 2n^2 \hbar^2 + n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2\mu_{ex} D^2, \quad (4)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$ . В формуле (4) первое,  $E_b$ , и второе,  $\mu_{ex} e^4 / 2n^2 \hbar^2$ , слагаемые есть ширина запрещенной зоны

крупнозернистого (bulk) кристалла и энергия экситона (эффективная энергия Ридберга  $E_{Ry}$ ) соответственно. Последнее слагаемое,  $n^2\pi^2\hbar^2/2\mu_{ex}D^2$ , обратно пропорционально квадрату размера частицы. Более строгий анализ [23,26] влияния размеров наночастицы на ширину запрещенной зоны дает следующее выражение:

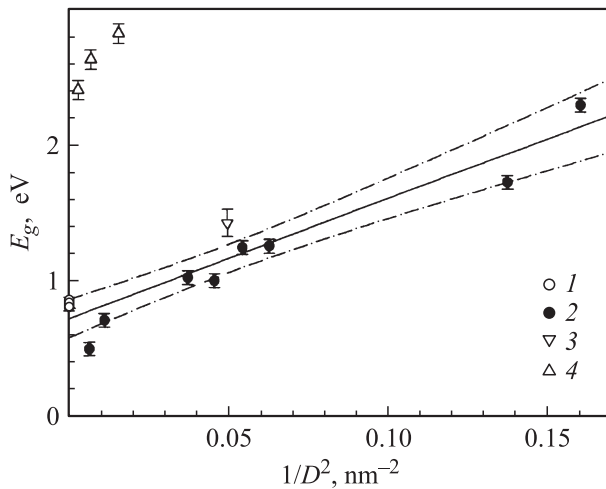
$$E_g(D) = E_b - 0.248E_{Ry} + (n^2\pi^2\hbar^2/2\mu_{ex}D^2) - (1.78e^2/\epsilon D), \quad (5)$$

в котором последнее слагаемое  $1.78e^2/\epsilon D$  учитывает кулоновское взаимодействие электрона и дырки ( $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость). Таким образом, при межзонном поглощении должна наблюдаться серия дискретных линий для разных значений  $n$ , а порог поглощения определяется переходом в основное состояние с  $n = 1$ . Из (4) и (5) следует, что уменьшение размера частиц должно сопровождаться ростом эффективной ширины запрещенной зоны.

Для сульфида свинца с размером частиц  $D \geq 10$  нм поправка на кулоновское взаимодействие составляет  $\sim 0.015$  эВ, т.е. менее 4% от ширины запрещенной зоны крупнозернистого PbS, равной  $E_b = 0.41$  эВ, поэтому в первом приближении этой поправкой можно пренебречь и зависимость положения края полосы поглощения от размера  $D$  частиц описывать формулой (4) с  $n = 1$ :

$$E_g = E_b - \mu_{ex}e^4/2\hbar^2 + \pi^2\hbar^2/2\mu_{ex}D^2. \quad (6)$$

В этом случае  $E_g(D) \propto 1/D^2$ . На рис. 6 с использованием результатов, полученных в настоящей работе, и



**Рис. 6.** Изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  сульфида свинца от размера наночастиц PbS как функция  $1/D^2$ : 1 — результаты настоящей работы, 2 — данные [17], 3 — данные [18], 4 — данные [29]. Линейная аппроксимация зависимости  $E_g(1/D^2)$  выполнена с использованием результатов настоящей работы и данных [17,18]. Штрихпунктирными линиями показан 95-процентный доверительный интервал определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  как функции  $1/D^2$ . Очень большие величины  $E_g$ , найденные авторами [29], вызывают сомнения.

литературных данных [17,18] показана ширина запрещенной зоны сульфида свинца как функция от  $1/D^2$ , где  $D$  — размер частиц PbS. В пределах ошибок измерений зависимость  $E_g(D) = f(1/D^2)$  можно аппроксимировать линейной функцией. Однако полученная аппроксимацией величина  $E_g(D = 0) \approx 0.7$  эВ заметно выше экспериментального значения  $E_b = 0.41$  эВ. Это может быть следствием заниженного среднего размера частиц в работе [17], в которой при оценке среднего размера частиц вместо уширения дифракционных отражений использовали их ширину. Действительно, в реальном эксперименте из-за конечного разрешения дифрактометра ширина дифракционного отражения не может быть меньше, чем инструментальная ширина. Иначе говоря, при оценке размера малых частиц нужно использовать не ширину отражения  $\text{FWHM}_{\text{exp}}$ , а уширение  $\beta = \sqrt{(\text{FWHM}_{\text{exp}})^2 - (\text{FWHM}_R)^2}$  относительно инструментальной ширины  $\text{FWHM}_R$ . Согласно [28], для частиц размером менее 10–20 нм использование для оценки  $D$  ширины, а не уширения дифракционных отражений, дает заниженную величину  $D$  — на 40–50% меньше, чем при использовании уширения.

Оптические свойства пленок PbS, полученных химическим осаждением из щелочного раствора поливинилового спирта и  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  с малым числом ионов  $\text{Pb}^{2+}$  при температурах 283, 293 и 303 К, были определены также в работе [29]. Размер частиц PbS в этих пленках был определен дифракционным методом по уширению отражений и составил 8, 12 и 18 нм соответственно. По данным просвечивающей электронной микроскопии, в пленке, осажденной при 283 К, размер частиц был  $\sim 15$  нм. Согласно [29], найденная из спектров пропускания ширина запрещенной зоны для прямых переходов в пленках с наночастицами PbS размером 8, 12 и 18 нм равна 2.81, 2.62 и 2.40 эВ соответственно (рис. 6). Очень большая величина  $E_g$  [29] выпадает из линейной аппроксимации  $E_g(D) = f(1/D^2)$ .

Размерные эффекты в электронных и оптических свойствах полупроводников отчетливо проявляются, когда размер частиц соизмерим или меньше в сравнении с характерным размером экситона Ванье-Мотта  $R_{ex} = (n^2\epsilon m_0/m_{ex})a_B$ , где  $a_B = \hbar^2/m_0e^2 = 0.053$  нм — радиус Бора. Сильная локализация наиболее достижима в узкощелевых полупроводниках с большой диэлектрической проницаемостью, что существенно ослабляет электростатическое взаимодействие электрона и дырки. Это в свою очередь приводит к большому радиусу экситона, размер которого может значительно превышать период кристаллической решетки. Для сульфида свинца при 4 К эффективные массы электрона и дырки есть  $m_e = (0.092 \pm 0.012)m_0$  и  $m_h = (0.090 \pm 0.015)m_0$  [30], поэтому масса экситона  $\mu_{ex}$  составляет  $(0.04–0.05)m_0$ . При этом значении  $\mu_{ex}$  и диэлектрической проницаемости в сульфиде свинца  $\epsilon \approx 18$  [17,20] размер  $R_{ex}$  первого экситонного состояния, с  $n = 1$ , составляет  $(20–25)\epsilon a_B$ , т.е. 18–24 нм.

Средний размер частиц PbS в изученных пленках в 4–5 раз больше размера экситона. С учетом этого

и наблюдаемого размытия края полосы поглощения бо́льшая ширина запрещенной зоны в изученных нанопленках PbS может быть обусловлена заметной дисперсией частиц по размеру, т.е. наличием малых частиц, размером  $\sim (20-30)$  нм и менее.

## 5. Заключение

Проведенные исследования нанокристаллических пленок PbS, полученных химическим осаждением в системе, содержащей ацетат свинца  $Pb(OAc)_2$  и диамид тиоугольной кислоты  $(NH_2)_2CS$ , показали, что эти пленки обладают кубической (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структурой типа  $DO_3$ . Особенностью кубической структуры нанопленок PbS является неупорядоченное скрытое нестехиометрическое распределение атомов S в позициях двух типов —  $4(b)$  и  $8(c)$ . Вероятности заполнения позиций  $4(b)$  и  $8(c)$  равны  $\sim 0.84$  и  $\sim 0.08$  соответственно. С учетом структуры и степеней заполнения позиций  $4(b)$  и  $8(c)$  химическую формулу сульфида свинца в изученных нанопленках можно представить как  $PbS_{0.84}^{4(b)}S_{0.16}^{8(c)}$  или, в общем виде,  $PbS_y^{4(b)}S_{1-y}^{8(c)}$ .

Средний размер наночастиц PbS в изученных пленках равен 70–80 нм, и размеры находятся в широком интервале — от 20–30 до 160 нм. Ширина запрещенной зоны изученных пленок равна  $(0.85 \pm 0.03)$  эВ.

Авторы признательны А.И. Гусеву за полезное обсуждение полученных результатов.

Работа поддержана проектом № 09-П-23-2001 программы № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ Президиума РАН и межрегиональным проектом № 09-С-3-1014 Уральского и Сибирского отделений РАН.

## Список литературы

- [1] W.W. Scanlon. J. Phys. Chem. Sol., **8**, 423 (1959).
- [2] R.B. Schoolar, J.R. Dixon. Phys. Rev. A, **137** (2), 667 (1965).
- [3] J.N. Zemmel, J.D. Jensen, R.B. Schoolar. Phys. Rev. A, **140** (1), 330 (1965).
- [4] S.B. Qadri, A. Singh, M. Yousuf. Thin Sol. Films, **431–432**, 506 (2003).
- [5] С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Письма ЖЭТФ, **89** (5), 279 (2009).
- [6] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. Докл. АН, **428** (1), 48 (2009).
- [7] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. Физика и химия стекла, **35** (1), 74 (2009).
- [8] R.W. Morton, D.E. Simon, J.J. Gislason, S. Taylor. Adv. X-ray Anal., **46** (1), 80 (2003).
- [9] *X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld Analysis*. Philips Analytical B.V. © Koninklijke Philips Electronic N.V.
- [10] Д.А. Давыдов, А.И. Гусев. Письма ЖЭТФ, **91** (6), 293 (2010).
- [11] Д.А. Давыдов, А.И. Гусев. ЖЭТФ, **135** (2), 301 (2009).
- [12] W.H. Hall, G.K. Williamson. Proc. Phys. Soc. (London) B, **64** (383), 937 (1951).
- [13] G.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metal., **1** (1), 22 (1953).
- [14] J.I. Pankove. *Optical processes in semiconductors*, 2nd edn (N.Y., Dover Publ., 1975).
- [15] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*, 2-е изд. (М., Наука, 1990).
- [16] C.F. Klingshirn. *Semiconductor Optics* (N.Y., Springer, 2005).
- [17] Y. Wang, A. Suna, W. Mahier, R. Kasowski. J. Chem. Phys., **87** (12), 7315 (1987).
- [18] A. Sashchiuk, E. Lifshitz, R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Zelner, A. Willenz. J. Sol-Gel Sci. Technol., **24** (1), 31 (2002).
- [19] R.J. Elliot. Phys. Rev., **108** (6), 1384 (1957).
- [20] M.R. Holter, S. Nudelman, G.H. Suits, W.L. Wolfe, G.J. Zissis. *Fundamentals of Infrared Technology* (N.Y. MacMillan, 1962).
- [21] D.M. Mittleman, R.W. Schoenlein, J.J. Shiang, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, C.V. Shank. Phys. Rev. B, **49** (20), 14435 (1994).
- [22] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП, **16** (7), 1209 (1982).
- [23] L.E. Brus. J. Chem. Phys., **80** (9), 4403 (1984).
- [24] R. Rosetti, R. Hull, J.M. Gibson, L.E. Brus. J. Chem. Phys., **83** (3), 1406 (1985).
- [25] L. Brus. J. Phys. Chem., **90** (12), 2555 (1986).
- [26] Y. Kayanuma. Phys. Rev. B, **38** (14), 9797 (1988).
- [27] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. ФТП, **16** (7), 1215 (1982).
- [28] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, 3-е изд. (М., Физматлит, 2009) с. 166.
- [29] S. Jana, R. Thapa, R. Maity, K.K. Chattopadhyay. Physica E, **40** (10), 3121 (2008).
- [30] K.F. Cuff, M.R. Ellet, C.D. Kuglin, L.R. Williams. *Proc 7th Int. Conf. Phys. Semiconductors* (Dunod, Paris, 1964) p. 677.

Редактор Л.В. Шаронова

## Structure and optical properties of nanocrystalline lead sulfide films

S.I. Sadovnikov, N.S. Kozhevnikova, A.A. Rempel

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

**Abstract** The crystal structure of lead sulfide (PbS) thin films synthesized by chemical bath deposition on glass substrates is studied by X-ray diffraction. Thickness of the synthesized films is  $\sim 120$  nm, the size of coherent scattering regions is  $\sim 70-80$  nm, the microstrain value is  $\sim 0.20\%$ . It is established, that as-prepared and annealed in the temperatures interval 293–423 K PbS thin films have cubic (space group  $Fm\bar{3}m$ ) crystal structure  $DO_3$ . This  $DO_3$  structure differs from  $B1$  structure typical for bulk PbS. In cubic structure of nanocrystalline PbS films the hidden nonstoichiometric distribution of S atoms and vacancies in octahedral positions  $4(b)$  and tetrahedral positions  $8(c)$  occurs. In the wavelength range 200–3270 nm the optical transmission of the PbS nanocrystalline films is measured. The most visible change of transmission is observed in the range of wavelengths from 700–800 to 1600–2000 nm, corresponding photon energies from  $\sim 1.8$  to  $\sim 0.7$  eV. The band gap  $E_g$  value of synthesized films is determined to be 0.83–0.85 eV and to be higher than that of monocrystalline PbS equal to 0.41 eV.