

Оптические свойства наноструктурированных пленок сульфида свинца с кубической структурой типа $D0_3$

© С.И. Садовников[¶], Н.С. Кожевникова, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620990 Екатеринбург, Россия

(Получена 10 мая 2011 г. Принята к печати 16 мая 2011 г.)

В диапазоне длин волн 300–3200 нм измерено оптическое пропускание наноструктурированных кубических пленок PbS со структурой типа $D0_3$, имеющих толщину от ~ 120 до ~ 400 нм. Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры показало, что около половины всех частиц пленок имеют размер 60 нм и менее. При уменьшении среднего размера наночастиц пленок ширина запрещенной зоны E_g увеличивается от 0.85 до 1.5 эВ, что больше ширины зоны крупнозернистого PbS, равной 0.41 эВ. Это указывает на синее смещение полосы оптического поглощения в изученных наноструктурированных пленках сульфида свинца.

1. Введение

Сульфид свинца PbS широко применяется в инфракрасной оптике. В нормальных условиях крупнозернистый (bulk) сульфид свинца является прямым узкозонным полупроводником с кубической структурой $B1$. При температуре 300 К ширина запрещенной зоны монокристаллического сульфида свинца и поликристаллических крупнозернистых пленок PbS равна 0.41–0.42 эВ [1–3].

В последние годы активно изучаются сульфиды свинца, кадмия, ртути в нанокристаллическом состоянии [4]. В частности, при уменьшении размера частиц (зерен) сульфида свинца до нескольких десятков нанометров и менее происходит значительное изменение его свойств [5–7]. Это обусловило повышенный интерес к PbS, поскольку пленки на основе нанокристаллического сульфида свинца по свойствам и структуре могут заметно отличаться от толстых крупнозернистых пленок. Авторы [8] при изучении пленок обнаружили кубический (пространственная группа (пр. гр.) $F\bar{4}3m$) нестехиометрический сульфид свинца $PbS_{0.90}$ со структурой $B3$. В работах [9–12] показано, что наноструктурированные пленки PbS с размером наночастиц 70–80 нм имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа $D0_3$, отличающуюся от общепринятой структуры $B1$. В нанопленках PbS со структурой $D0_3$ атомы серы S 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 $y < 1$. Кубическая структура типа $D0_3$ нанопленок PbS стабильна, как минимум, вплоть до температуры 423 К.

В литературе имеется множество публикаций по оптическим и электронным свойствам крупнокристаллических и тонких пленок PbS, по разнообразным методам их получения, но в большинстве из них пленки аттестованы только по кристаллической структуре и толщине. Имеется много статей по оптическим и электронным свойствам изолированных наночастиц PbS в различных

полимерных пленках и пористых матрицах [13–18], в некоторых из них [13,15,18] определена ширина запрещенной зоны. В тех немногих работах (см., например, [19–22]), где приведены данные по размеру зерен (кристаллитов) тонких пленок PbS, нет сведений о такой важной характеристике, как ширина запрещенной зоны.

В связи с этим в данной работе изучено изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от среднего размера наночастиц PbS в наноструктурированных пленках сульфида свинца, имеющих структуру типа $D0_3$.

2. Образцы и методики эксперимента

Пленки сульфида свинца на стеклянной подложке получали методом химического осаждения в трех вариантах. В первом варианте синтеза, условия которого подробно описаны ранее [9,11], пленку осаждали из водного раствора ацетата свинца $Pb(OAc)_2$ и диамида тиоугольной кислоты $(NH_2)_2CS$ в присутствии цитрата и гидроксида натрия Na_3Cit и $NaOH$, причем в процессе осаждения раствор не перемешивали. Полученная этим методом пленка далее будет обозначаться PbS-1. Во втором варианте пленку осаждали при тех же условиях, что в первом варианте, но без добавления цитрата натрия, причем в одном случае осаждение вели с перемешиванием раствора (пленка PbS-2), а во втором случае — без перемешивания (пленка PbS-3). В третьем варианте синтеза непосредственное образование пленки PbS происходило на поверхности трилонсодержащего водного раствора ацетата свинца благодаря взаимодействию последнего с газообразным сероводородом H_2S ; затем полученная пленка переносилась на стеклянную подложку. Далее пленка, полученная по третьему варианту синтеза, будет обозначаться PbS-4. Синтезированные пленки PbS-1 дополнительно отжигали на воздухе при температуре от 293 до 423 К с шагом 40 К и при температуре 573 К.

Кристаллическую структуру нанопленок PbS-1 изучали *in situ* на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert при нагреве образцов от 293 до 423 К. Структуру

[¶] E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

ру пленок, отожженных на воздухе при температуре от 423 до 573 К, изучали после их охлаждения до 300 К. Все рентгеновские измерения на дифрактометре Philips X'Pert проводили методом Брегга–Брентано в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 18 до 90 или 120° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.016^\circ$ и экспозицией 600 с в точке. Дифрактометр Philips X'Pert был оборудован позиционно-чувствительным быстродействующим секторным детектором X'Celerator [23], 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 ч в случае обычного детектора до 6 ч при использовании детектора X'Celerator. Кристаллическую структуру нанопленок PbS-2, PbS-3 и PbS-4 изучали при комнатной температуре методом Брегга–Брентано на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 18 до 90° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и экспозицией 10 с в точке. Функции разрешения дифрактометров определяли в специальных дифракционных экспериментах на стандартном образце кубического гексаборида лантана LaB_6 (NIST Standard Reference Powder 660a) с очень точно определенным периодом решетки $a = 0.41569162$ нм. Функция разрешения имеет вид $\text{FWHM}_R(2\theta) = (u \text{tg}^2 \theta + v \text{tg} \theta + w)^{1/2}$, где $u = 0.0023$, $v = 0.0075$, $w = 0.007$ для дифрактометра Philips X'Pert и $u = 0.0041$, $v = -0.0021$, $w = 0.0093$ для дифрактометра ДРОН-УМ1. Определение фазового состава образцов и параметров кристаллической решетки фаз, окончательное уточнение структуры пленок проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [24]. Профиль дифракционных отражений моделировали функцией псевдо-Фойгта, фон описывали полиномом Чебышева 5-го порядка.

Микроструктуру, химический состав и размер зерен пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энергодисперсионным анализатором JED 2300 в отраженных электронах и вторичных электронах, а также на электронном микроскопе Quanta-200 FEI.

Оптические свойства всех пленок PbS исследовали методом пропускания в диапазоне длин волн λ от 200 до 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. Кристаллическая структура и микроструктура пленок PbS

На рентгенограммах синтезированных пленок PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4 (рис. 1) и пленок PbS-1, отожженных при температуре до 523 К включительно, присутствуют отражения только одной фазы — кубического

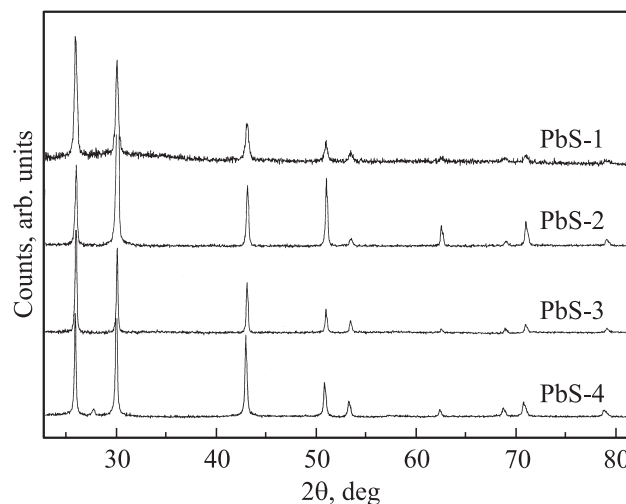


Рис. 1. Рентгенограммы наноструктурированных пленок сульфида свинца PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4. Все пленки содержат только кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфид свинца со структурой типа $D0_3$. Излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$.

(пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфида свинца со структурой $D0_3$, что согласуется с результатами [9–12]. Обработка рентгенограмм показала, что в кубической структуре изученных пленок PbS атомы серы S с вероятностями ~ 0.84 и ~ 0.08 неупорядоченно размещены на октаэдрических и тетраэдрических позициях 4(b) и 8(c) соответственно. Период кубической кристаллической решетки сульфида свинца в изученных пленках равен 0.59395 ± 0.00005 нм. 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 $\text{PbS}_{0.84}^{4(b)}\text{S}_{0.16}^{8(c)}$. Различное соотношение интенсивностей дифракционных отражений в рентгенограммах пленок, особенно отчетливо наблюдаемое для образца PbS-2 (см. рис. 1), обусловлено разной преимущественной кристаллографической ориентацией наночастиц в изученных пленках. Уточнение структуры нанопленок PbS показано на примере синтезированной пленки PbS-1 (рис. 2).

Дифракционные отражения, наблюдаемые на рентгенограммах всех пленок (рис. 1), уширены из-за малого размера частиц и наличия в пленке микродеформаций. Величину уширения находили как $\beta(2\theta) = [(\text{FWHM}_{\text{exp}})^2 - (\text{FWHM}_R)^2]^{1/2}$, где FWHM_{exp} — экспериментальная полная ширина отражения на половине его высоты. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений и оценка среднего размера областей когерентного рассеяния, принимаемого как средний размер $\langle D \rangle$ частиц, выполнены экстраполяционным методом Вильямсона–Холла [25] по зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$ от длины вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta) / \lambda$. Определение среднего размера частиц в пленках показано на примере синтезированной пленки PbS-1 (см. вставку на рис. 2).

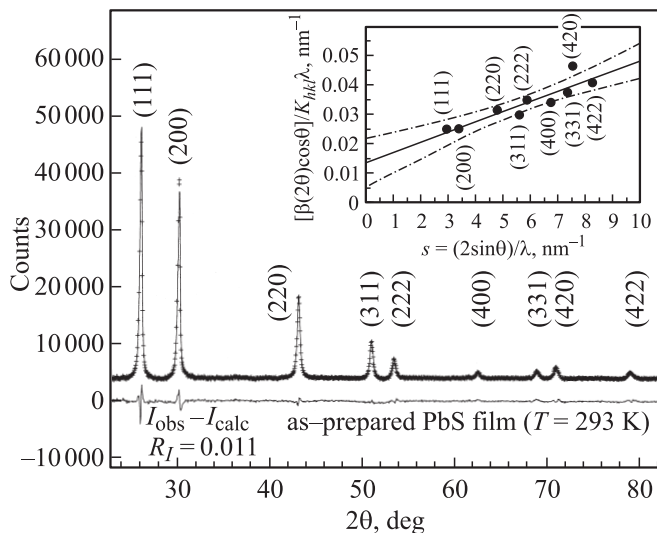


Рис. 2. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы синтезированной наноструктурированной пленки PbS-1 сульфида свинца с кубической (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) структурой типа $D0_3$ (показана только каждая третья экспериментальная точка). В нижней части рисунка приведена разность ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами, на вставке показана зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta \cos\theta)/K_{hkl}\lambda]$ дифракционных отражений от величины вектора рассеяния s и ее линейная аппроксимация. Штрихпунктиром показан 95-процентный доверительный интервал определения $\beta^*(2\theta)$ как функция от s . Средний размер частиц $\langle D \rangle$ получен экстраполяцией зависимости $\beta^*(s)$ на значение $s = 0$. Излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$.

Согласно оценке, в синтезированной пленке PbS-1 средний размер частиц равен 70 ± 10 нм. После отжига пленок PbS-1 при 473 и 523 К средний размер $\langle D \rangle$ увеличился до 80 нм, фазовый и химический состав пленок не изменился. Исследование [26] показало, что отжиг пленок при $T \geq 573$ К приводит к их частичному окислению, поэтому далее эти пленки не изучали. 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 вели с перемешиванием раствора, что обусловило ее меньшую толщину в сравнении с пленкой PbS-3. Пленка PbS-4 имеет толщину 400 ± 20 нм.

Исследование микроструктуры синтезированной пленки PbS-1 показало, что при увеличении в 4000 раз наблюдаемый средний размер зерен в плоскости подложки составляет ~ 250 нм, однако при увеличении в 20 000 раз (рис. 3, а) 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 покры-

вают подложку полностью, без просветов (рис. 3, b, c, d). Наименьший размер наночастиц наблюдается в пленке PbS-3 (рис. 3, c). В пленке PbS-4 (рис. 3, d) все зерна хорошо огранены, большинство зерен имеет средний размер менее 120 нм, хотя встречаются и крупные зерна размером до 300–400 нм. Меньший размер частиц пленок PbS-2 и PbS-3 в сравнении с пленкой PbS-1 обусловлен тем, что их осаждение проводили без добавления цитрата натрия. Известно, что цитрат натрия снижает скорость образования сульфида свинца [27], поэтому при его отсутствии скорость образования зародышей и их число увеличиваются, что ведет к относительному уменьшению размера частиц.

Размерные распределения наночастиц в изученных пленках, полученные по данным электронной микроскопии, показаны на рис. 4. Одномодальное распределение наблюдается только на пленке PbS-1: максимум распределения соответствует частицам размером 70 нм, при этом около половины всех частиц имеют размер от 60 до 80 нм (рис. 4, а). В пленке PbS-2 имеются два максимума размерного распределения при 50 и 80 нм, средний размер частиц $\langle D \rangle$ равен 73 нм, при этом $\sim 55\%$ всех частиц имеют размер от 60 до 90 нм (рис. 4, b). В пленке PbS-3 два максимума размерного распределения соответствуют частицам размером 40 и 70 нм, средний размер частиц $\langle D \rangle$ равен 59 нм, более 43% всех частиц имеют размер от 30 до 50 нм (рис. 4, c). В микроструктуре пленки PbS-4 наблюдается нечеткий максимум размерного распределения при 60 нм, при этом $\sim 22\%$ всех частиц имеют размер ≤ 60 нм и около 50% всех частиц имеют размер в диапазоне $60 < D \leq 120$ нм, средний размер частиц $\langle D \rangle$ равен 113 нм (рис. 4, d).

Результаты оценки среднего размера частиц в наноструктурированных пленках PbS методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии неплохо согласуются между собой, но с помощью электронной микроскопии удалось найти размерные распределения частиц в пленках. Четкое одномодальное распределение наблюдается только в пленке PbS-1 со степенью покрытия подложки $\sim 85\%$; в остальных пленках, полностью покрывающих подложку, размерное распределение является бимодальным или близким к нему. Известно, что полное заполнение монодисперсными частицами всего объема или всей поверхности невозможно, поскольку плотная упаковка реализуется благодаря наличию частиц разного размера, когда мелкие частицы заполняют пустоты между более крупными частицами. Исследование упаковки сферических частиц [28] показало, что весьма высокая степень заполнения пространства ~ 0.9 достигается при бимодальном размерном распределении, когда наряду с частицами среднего размера, доля которых среди всех частиц максимальна, имеется большее число частиц с размером в несколько раз меньше. По-видимому, в пленках PbS-2, PbS-3 и PbS-4 полное покрытие поверхности подложек достигается именно благодаря бимодальному размерному распределению частиц.

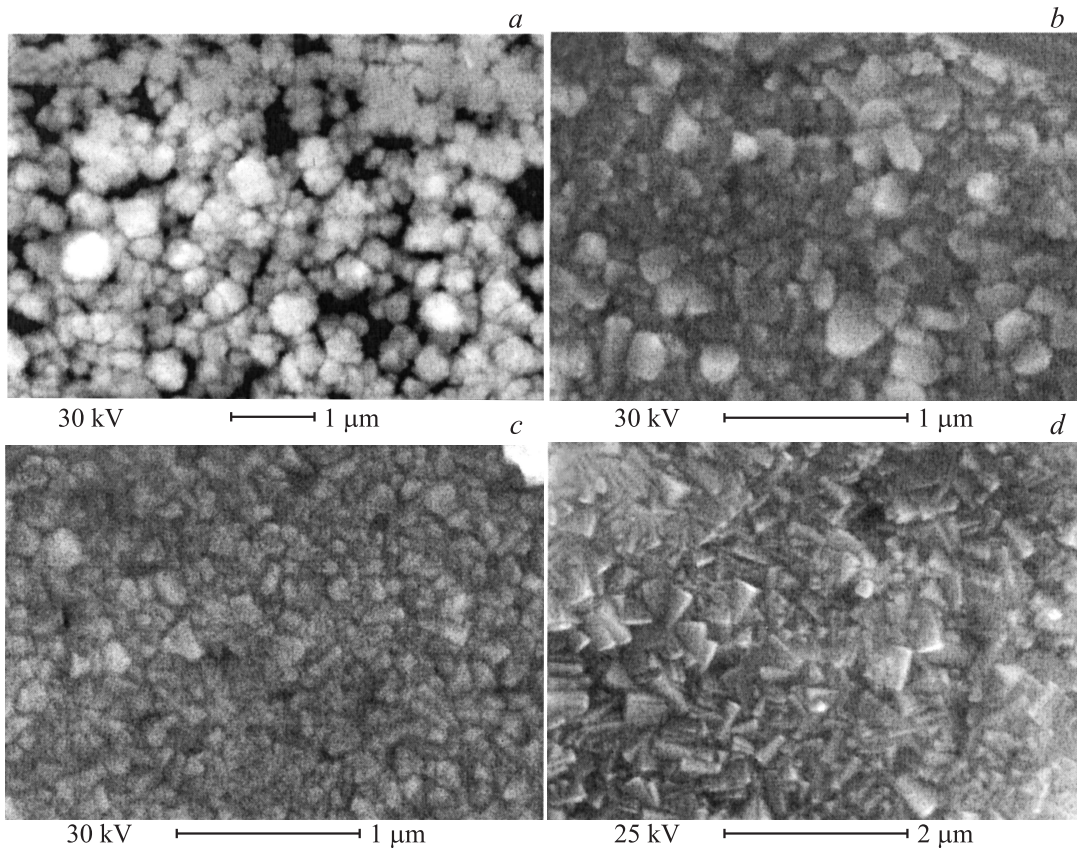


Рис. 3. Микроструктура пленок PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4 сульфида свинца: (а) в пленке PbS-1 наночастицы сульфида свинца с размерами менее 80–100 нм объединены в более крупные агломераты размером до 200–250 нм, степень сплошности пленки не превышает 80–85%; (б) пленка PbS-2 полностью покрывает подложку,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

4. Оптические свойства пленок PbS

Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от размера частиц PbS в наноструктурированных пленках определяли из спектров оптического пропускания синтезированных пленок PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4, а также и на пленке PbS-1, отожженной при температурах 473 и 523 К.

Для определения ширины запрещенной зоны наиболее информативна та часть оптических спектров, где наблюдается заметное изменение пропускания в зависимости от длины волны λ , т.е. участки от 700–800 до 2500–2600 нм (рис. 5 и 6), соответствующие энергии фотонов от ~ 1.6 до 0.5 эВ. Анализ оптических спектров при $\lambda > 600$ нм позволяет исключить ошибки в определении E_g , связанные с краем полосы поглощения стеклянной подложки, расположенным при $\lambda \approx 320$ нм. Исследования микроструктуры (рис. 3) показали, что пленки PbS-1 имеют меньшую сплошность, чем пленка PbS-4. В результате при $\lambda > 800$ нм пропускание \tilde{T} пленок PbS-1 примерно вдвое больше пропускания пленки PbS-4 (рис. 4 и 5). Наибольшее пропускание \tilde{T} имеют пленки PbS-2 и PbS-3 (рис. 5).

Для количественной оценки E_g перейдем от спектров пропускания к спектрам поглощения. Коэффициент поглощения σ есть оптическая плотность, отнесенная к слою материала толщиной 1 см, и равен $\sigma = (-\lg \tilde{T})/s$, где $\tilde{T} = I/I_0$ — пропускание в относительных единицах, s — толщина материала в сантиметрах. Спектры поглощения синтезированной пленки PbS-1 и пленок PbS-1, отожженных при 473 и 523 К, показаны в нижней части рис. 5, спектры поглощения пленок PbS-2, PbS-3 и PbS-4 показаны в нижней части рис. 6. Заметим, что спектры поглощения $\sigma(\lambda) \equiv \sigma(\omega)$ пленок PbS-2 и PbS-3 имеют несколько явных точек перегиба (см. рис. 6) по сравнению с более гладкими спектрами $\sigma(\lambda)$ пленок PbS-1 и PbS-4.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\sigma(\omega)$ для прямых разрешенных переходов имеет вид [29–31]

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

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

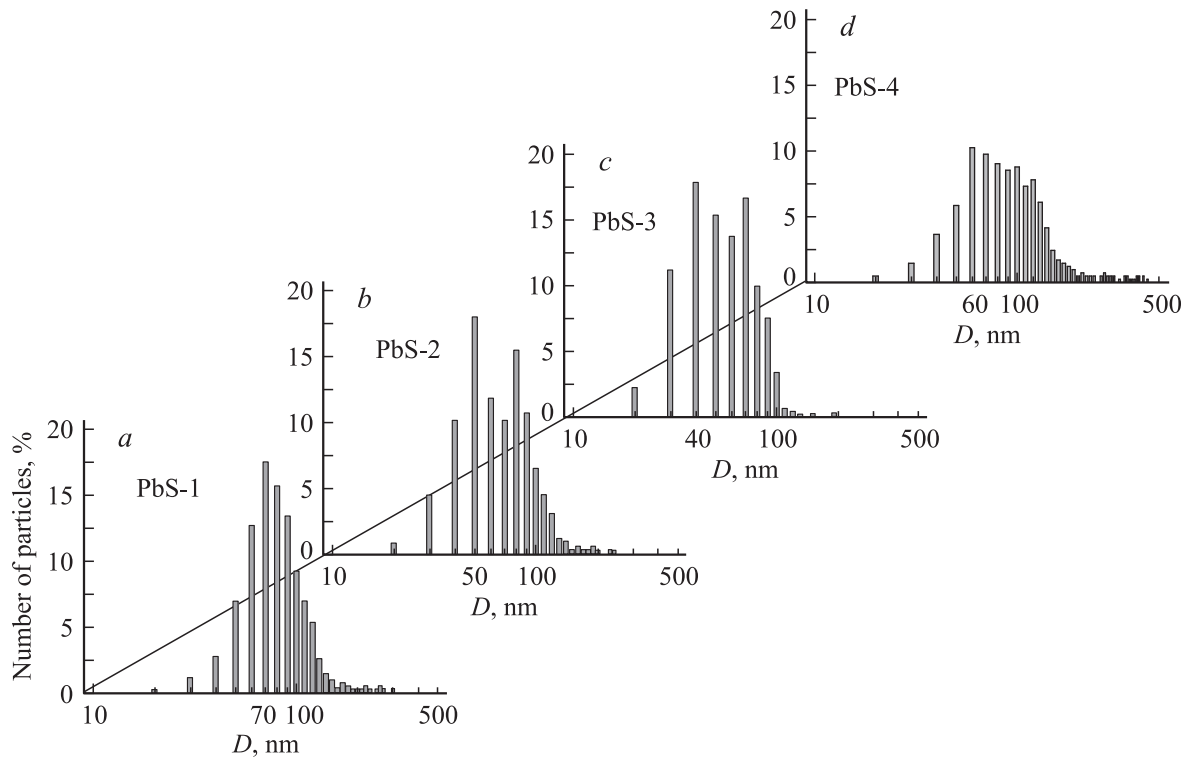


Рис. 4. Размерные распределения наночастиц в пленках PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4 сульфида свинца: (а) в пленке PbS-1 около половины всех частиц имеют размер от 60 до 80 нм; (б) пленка PbS-2 имеет бимодальное размерное распределение наночастиц с максимумами при 50 и 80 нм; (с) в пленке PbS-3 два максимума размерного распределения соответствуют частицам размером 40 и 70 нм; (д) в пленке PbS-4 наблюдается нечеткий максимум размерного распределения при 60 нм, около 50% всех частиц имеют размер в диапазоне $60 < D \leq 120$ нм.

$\mu_{ex} = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса экситона; m_e, m_h — эффективные массы электрона и дырки; P_{if} — матричный элемент перехода $i \rightarrow f$ 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 оценки ширины запрещенной зоны. В идеальном случае $\sigma(\omega) \geq 0$ только при $\hbar\omega \geq E_g$ и экспериментальные результаты, представленные в координатах „ $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 \leftrightarrow \hbar\omega$ “, должны описываться линейной зависимостью. В реальном эксперименте из-за размытия полосы поглощения зависимость $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 = f(\hbar\omega)$ вблизи края полосы нелинейна, поэтому ширину запрещенной зоны E_g определяют как величину отрезка, отрезка, отсекаемого на оси $\hbar\omega$ касательной к линейной части экспериментальной кривой поглощения.

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 [32], 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 ϵ (при 300 К величина ϵ_{PbS} составляет от 17.2 до 17.9 [3,33]), поэтому его оптическое поглощение лучше описывается зависимостью (1).

Рассмотрим, чем обусловлена сложная форма спектров поглощения (см. рис. 5 и 6) пленок сульфида свинца.

5. Модель спектров поглощения

Электронно-микроскопическое исследование пленок показало, что ни одна из них не является монодисперсной, а содержит частицы размером от 10 до 70–80 нм и больше. Размерные распределения частиц неравномерны (рис. 4) и в них можно выделить две или три группы, содержащие наночастицы, достаточно близкие по размеру — в пределах $\pm(10-15)$ нм. Относительное количество наночастиц в каждой из этих групп достигает $\sim 25-30\%$ всех частиц пленки.

Для монодисперсных наночастиц спектр поглощения является гладкой функцией от длины волны λ или

энергии $E = hc/\lambda$. В случае полидисперсного состава пленок каждой группе наночастиц близкого размера, имеющих близкую по величине ширину запрещенной зоны E_{g_i} , соответствует вполне определенный участок спектра поглощения, при этом точки перегиба на спектре соответствуют переходу от вклада одной группы частиц к вкладу от другой группы. Иначе говоря, спектры поглощения являются суперпозицией спектров, соответствующих наночастицам разного размера:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \sum_i c_i \sigma_i(\omega) = \sum_i c_i \frac{A(\hbar\omega - E_{g_i})^{1/2}}{\hbar\omega} \\ &\equiv \sum_i c_i \frac{A(E - E_{g_i})^{1/2}}{E}, \end{aligned} \quad (4)$$

где c_i и E_{g_i} — относительное содержание в пленке наночастиц определенного размера и соответствующая этим наночастицам ширина запрещенной зоны. Величины c_i связаны с относительным числом n_i частиц данного размера (радиуса) R_i соотношением $c_i = n_i R_i^3 / \sum_i n_i R_i^3$, и для них выполняется обычное условие нормировки $\sum_i c_i = 1$. Для иллюстрации на рис. 7, а показан модельный спектр поглощения, рассчитанный как суперпозиция

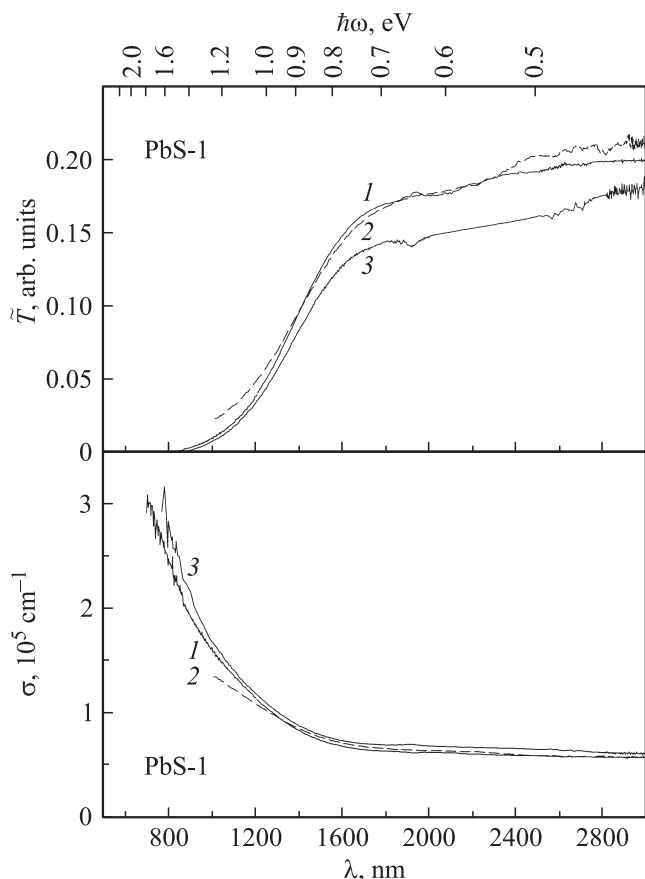


Рис. 5. Спектры пропускания $\tilde{T}(\lambda)$ (вверху) и поглощения $\sigma(\lambda)$ (внизу) пленки PbS-1: 1 — синтезированная пленка PbS-1, 2 и 3 — пленка PbS-1, отожженная при температурах 473 и 523 К соответственно. Толщина всех пленок 120 ± 20 нм.

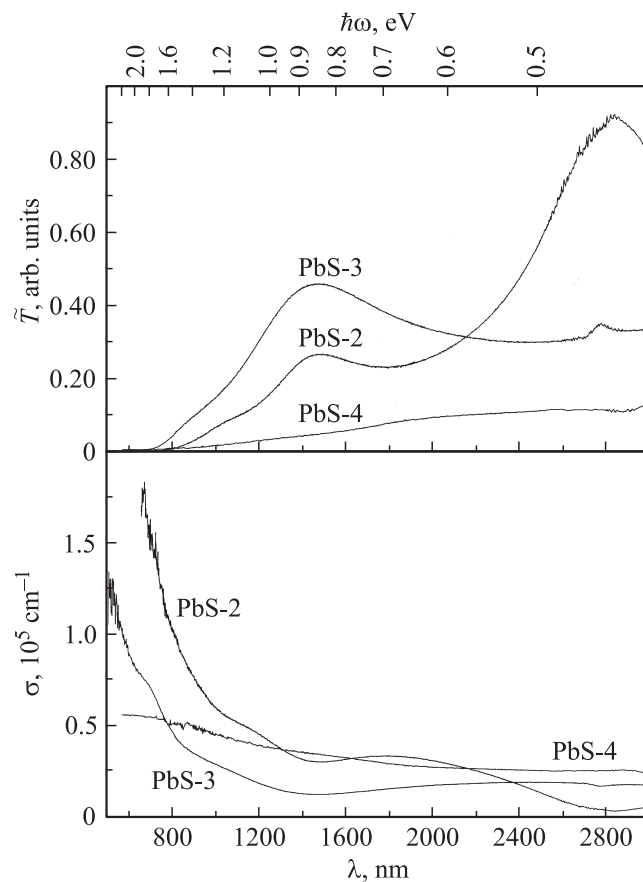


Рис. 6. Спектры пропускания $\tilde{T}(\lambda)$ (вверху) и поглощения $\sigma(\lambda)$ (внизу) пленок PbS-2, PbS-3 и PbS-4, имеющих толщину 200 ± 20 , 300 ± 20 и 400 ± 20 нм соответственно.

спектров поглощения от четырех групп наночастиц с шириной запрещенной зоны E_{g_i} , равной 0,42, 0,8, 1,0 и 1,5 эВ, и относительным содержанием c_i этих наночастиц 30, 30, 15 и 25%.

На рис. 7, б этот же модельный спектр поглощения построен в координатах $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 \leftrightarrow \hbar\omega$. На нем отчетливо наблюдаются четыре участка, которые можно использовать для оценки ширины запрещенной зоны, соответствующей наночастицам разного размера. Наблюдаемую ширину запрещенной зоны $E_{g\Sigma}$ можно найти количественной минимизацией экспериментальных данных с использованием формулы (2) как отрезок, отсекаемый на оси энергии $\hbar\omega$ касательной к любому линейному участку кривой $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2$. Но любой участок кривой $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 \equiv [\sigma E]^2$ является суперпозицией величин $[\sigma_i(\omega)\hbar\omega]^2 \equiv [\sigma_i E]^2$, поэтому наблюдаемая ширина запрещенной зоны $E_{g\Sigma}$ является некоторой аддитивной функцией величин E_{g_i} , соответствующих наночастиц разного размера. Действительно, с учетом (4)

$$\begin{aligned} [\sigma E]^2 &= A^2 \left[\sum_i c_i (E - E_{g_i})^{1/2} \right]^2 = A^2 \left\{ E - \sum_i c_i^2 E_{g_i} \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{i \neq j} c_i c_j [E^2 - E(E_{g_i} + E_{g_j}) + E_{g_i} E_{g_j}]^{1/2} \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

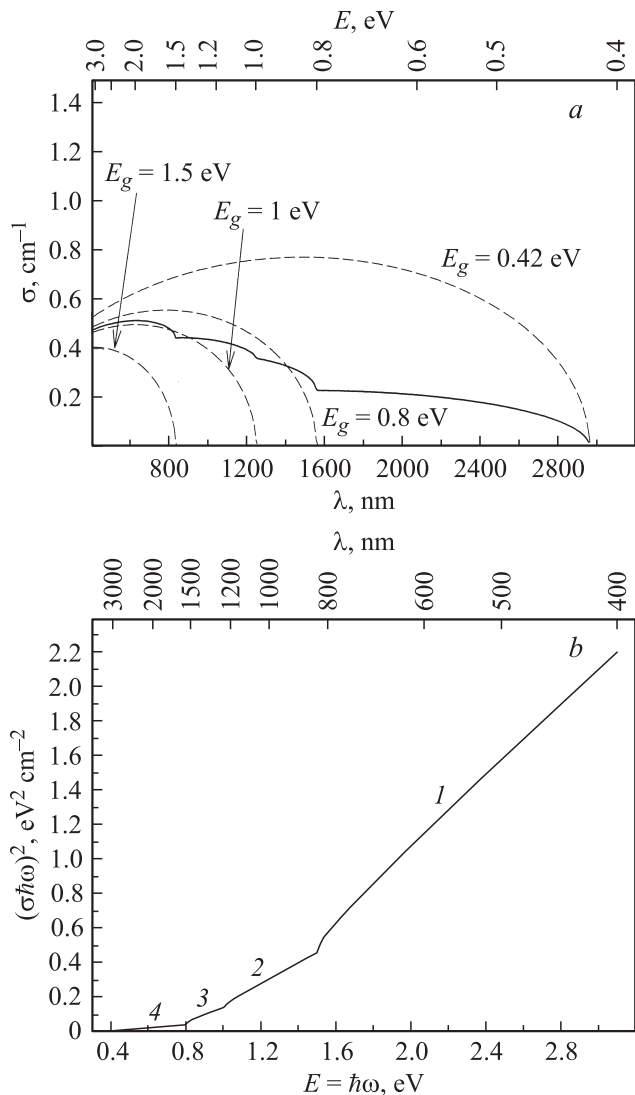


Рис. 7. (а) Модельный спектр поглощения (сплошная линия), рассчитанный по формуле (4) как суперпозиция спектров поглощения (штриховые линии) от четырех групп наночастиц с шириной запрещенной зоны E_{g_i} , равной 0.42, 0.8, 1.0 и 1.5 эВ, и относительным содержанием c_i этих наночастиц 30, 30, 15 и 25% соответственно. (б) Тот же спектр поглощения, построенный в энергетической шкале: в поглощении на участке 1 вносят вклад наночастицы с E_{g_i} , равной 0.42, 0.8, 1.0 и 1.5 эВ; на участке 2 — наночастицы с шириной запрещенной зоны 0.42, 0.8 и 1.0 эВ; на участке 3 — наночастицы с $E_{g_i} = 0.42$ и 0.8 эВ; на участке 4 в поглощении участвуют только наночастицы с $E_{g_i} = 0.42$ эВ.

Поскольку $[\sigma E]^2 \equiv A^2(E - E_{g\Sigma})$, приближенно можно показать, что

$$E_{g\Sigma} \approx \sum_i c_i^2 E_{g_i} + 2 \sum_{i \neq j} c_i c_j (E_{g_i} E_{g_j})^{1/2} + \frac{|E_{g_i} - E_{g_j}|}{3}. \tag{6}$$

В случае монодисперсных наночастиц, т.е. при $c_1 = 1$ и $c_{i \neq 1} = 0$, соотношение (6) преобразуется в очевидное крайнее условие $E_{g\Sigma} \equiv E_{g_1}$.

Важной особенностью сплошных пленок является существование между зернами развитых границ раздела (интерфейсов). Это приводит к размытию положения зоны проводимости и валентной зоны в электронной структуре отдельных зерен и, как следствие, к некоторой неопределенности в ширине запрещенной зоны. В результате наличие границ ведет к дополнительному размытию оптических спектров пленок. Это эффект того же порядка, что и наличие в пленке наночастиц разного размера, т.е. ее размерная неоднородность или, по терминологии [34], размерная „негомогенность“.

С учетом проведенного анализа можно полагать, что сложная форма спектров поглощения изученных пленок является следствием их полидисперсности.

6. Ширина запрещенной зоны и размер наночастиц PbS

На рис. 8 показаны спектры поглощения наноструктурированных пленок сульфида свинца, построенные в координатах $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 \leftrightarrow \hbar\omega$. В спектрах можно выделить два (PbS-1 и PbS-4) или три (PbS-2 и PbS-3) линейных участка. Более детальный анализ зависимостей $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2$ обнаружил немонотонное изменение поглощения пленок PbS-2 и PbS-3 (см. вставки на рис. 8) в области энергии $\hbar\omega = 0.5-1.1$ эВ; в пленках PbS-1 и PbS-4 в этой области каких-либо особенностей поглощения нет.

Край полосы поглощения всех спектров в области малых энергий размыт. Хвосты, наблюдаемые вблизи края полосы поглощения, т.е. в области, где $\hbar\omega$ меньше ширины щели $E_g = 0.41$ эВ, в первую очередь обусловлены дисперсией размера наночастиц пленок, т.е. отклонением размера наночастиц от их среднего размера. Такое отклонение авторы [34] назвали „негомогенным“ уширением. Другими причинами размытия края полосы поглощения могут быть дефекты структуры полупроводника и(или) непрямые межзонные переходы. Участки кривых поглощения $\sigma(\omega)$ при $\hbar\omega < E_g$ описываются правилом Урбаха [35]: $\sigma(\omega) \propto \exp[\beta(\hbar\omega - E_g)]$.

Количественная минимизация экспериментальных данных по коэффициенту поглощения $\sigma(\omega)$ пленок PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4 функцией (2) позволила найти величины E_g этих пленок. Минимизацию проводили на близких к линейности участках зависимостей $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 = f(\hbar\omega)$, т.е. в области длин волн λ от 600–700 до 1100–1200 нм. Расчет показал, что ширина запрещенной зоны синтезированной пленки PbS-1 составляет 0.92 эВ, а E_g этой же пленки после отжига при температурах 473 и 523 К равна 0.87 и 0.89 эВ соответственно. Средний размер наночастиц в отожженных пленках PbS-1 равен 80 нм. Для синтезированной и отожженных пленок PbS-1 участкам спектров при $E < 0.7$ эВ соответствует $E_g \approx 0.42$ эВ.

На зависимостях $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 = f(\hbar\omega)$ пленок PbS-2 и PbS-3 (рис. 8) имеются явно выраженные особые точки, между которыми можно выделить линейные

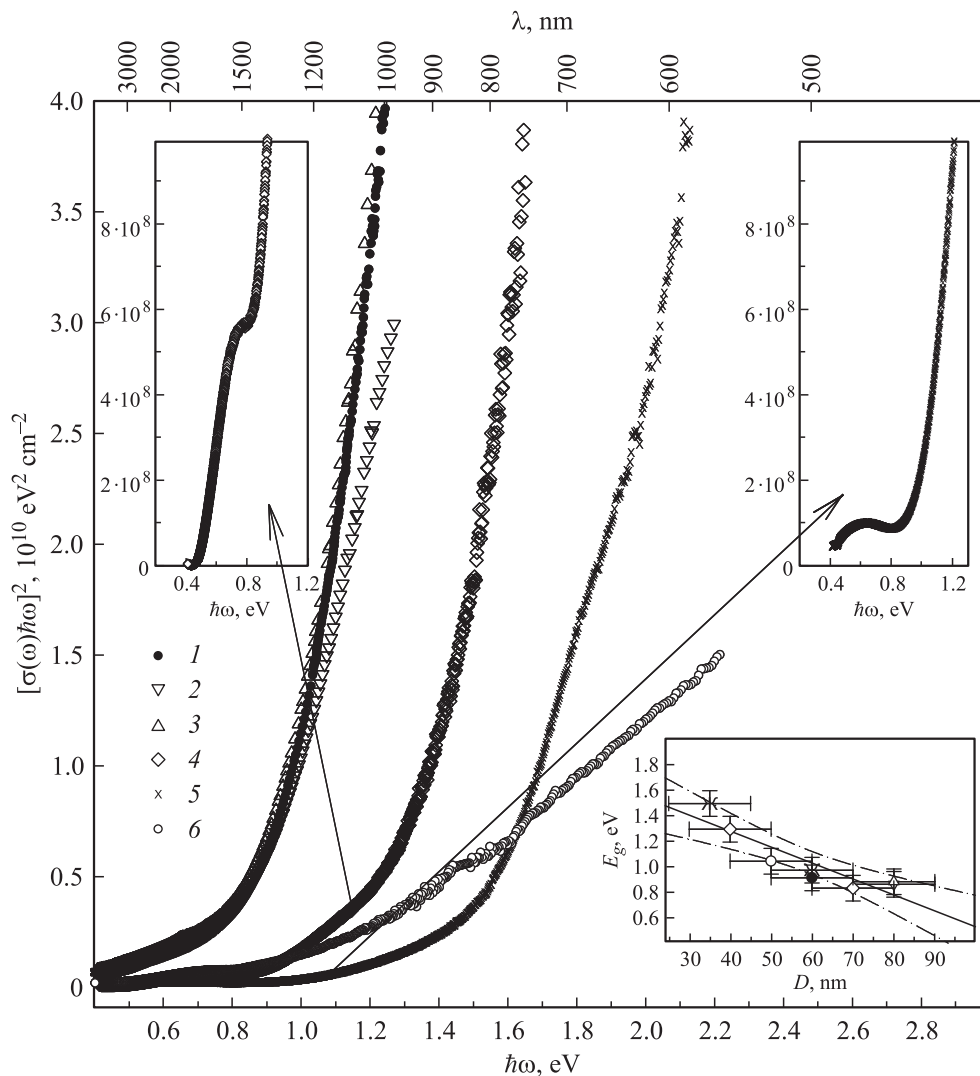


Рис. 8. Спектры поглощения пленок сульфида свинца, построенные в энергетической шкале (для упрощения рисунка показана только каждая пятая экспериментальная точка): 1 — синтезированная пленка PbS-1; 2 и 3 — пленка PbS-1, отожженная при температурах 473 и 523 К; 4, 5 и 6 — синтезированные пленки PbS-2, PbS-3 и PbS-4 соответственно. На вставках сверху показано немонотонное изменение поглощения пленок PbS-2 и PbS-3 в области энергии $\hbar\omega = 0.4\text{--}1.1$ эВ. На вставке внизу показано изменение наблюдаемой ширины запрещенной зоны E_g в зависимости от размера D наночастиц в пленках сульфида свинца.

участки. Для пленки PbS-2 линейные участки расположены в интервалах энергии 0.45–0.70, 0.88–1.20 и 1.40–1.65 эВ, для пленки PbS-3 — в интервалах 1.02–1.30 и 1.68–1.90 эВ. Расчет показал, что для пленки PbS-2 этим участкам соответствуют величины E_g , равные ~ 0.43 , 0.84 и 1.30 эВ, для пленки PbS-3 — величины E_g , равные ~ 0.98 и 1.50 эВ. Зависимость $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2 = f(\hbar\omega)$ пленки PbS-4 имеет линейные участки в интервалах энергии < 0.7 эВ и 1.5–2.2 эВ, им соответствует $E_g = 0.41$ и 1.05 эВ.

В разд. 5 показано, что в полидисперсных пленках наблюдаемая ширина запрещенной зоны $E_{g\Sigma}$, соответствующая разным участкам спектра, является суперпозиционной функцией (6) величин E_{g_i} наночастиц разного размера. Возникает вопрос — как сопоставить найденные величины $E_{g\Sigma}$ с размером наночастиц PbS. Мы

попытались это сделать, используя размерные распределения частиц в пленках (рис. 4).

Все пленки содержат до 50% частиц, имеющих размер от 100–120 до 300 нм и более. В спектрах поглощения пленок присутствуют участки, которым соответствует $E_g \approx 0.41\text{--}0.43$ эВ. По-видимому, ширина запрещенной зоны таких крупных частиц совпадает с $E_g = 0.41$ эВ крупнозернистого сульфида свинца PbS.

Существенный вклад в спектры поглощения вносят группы наночастиц, которым соответствуют максимумы размерных распределений, и близлежащие к ним наночастицы меньшего размера. В пленке PbS-1 максимум распределения соответствует частицам размером 70 нм (рис. 4, а), а размер от 10 до 70 нм имеют 40% всех частиц пленки. В интервале 10–70 нм средний размер $\langle D \rangle$ наночастиц пленки PbS-1 равен 60 нм (см. табли-

Характеристики наноструктурированных пленок сульфида свинца PbS по толщине s , по размеру частиц D и ширине запрещенной зоны E_g

Пленка	Толщина $s \pm 20$ (нм)	Размер наночастиц			Ширина запрещенной зоны $E_g \pm 0.1$ (эВ)
		Рентгеновская дифракция $\langle D \rangle$ (нм)	Электронная микроскопия		
			* $D \pm 10$ (нм)	** $\langle D \rangle$ (нм)	
PbS-1 исходная	120	70 ± 10	70	60 (10–70)	0.92
PbS-1 (отжиг 473 К)	120	80 ± 10	–	–	0.87
PbS-1 (отжиг 523 К)	120	80 ± 10	–	–	0.89
PbS-2	200	75 ± 15	50	40 (10–50)	1.30
			80	70 (60–80)	0.84
PbS-3	300	65 ± 15	40	35 (10–40)	1.50
			70	60 (50–70)	0.98
PbS-4	400	90 ± 15	60	50 (10–60)	1.05

Примечание. * Размер наночастиц, соответствующий максимуму размерного распределения (рис. 4). ** Средний размер наночастиц в интервале, указанном в скобках.

цу). Условно этому среднему размеру наночастиц PbS можно сопоставить найденную величину $E_g = 0.92$ эВ. В отожженных пленках PbS-1, по данным рентгеновской дифракции, наночастицы имеют средний размер 80 нм, и им соответствует $E_g = 0.87$ и 0.89 эВ. В микроструктуре пленки PbS-2 имеются максимумы размерного распределения при 50 и 80 нм (рис. 4, b). В интервалах 10–50 и 60–80 нм средний размер $\langle D \rangle$ наночастиц равен 40 и 70 нм соответственно. Наночастицам этого размера можно сопоставить найденные величины E_g , равные 1.30 и 0.84 эВ. Размерное распределение частиц пленки PbS-3 имеет два максимума при 40 и 70 нм (рис. 4, c), средний размер $\langle D \rangle$ частиц в интервалах 10–40 и 50–70 нм равен 35 и 60 нм. Наночастицам такого размера можно сопоставить найденные значения ширины запрещенной зоны, равные 1.50 и 0.98. В пленке PbS-4 имеется слабо выраженный максимум размерного распределения при 60 нм (рис. 4, d), средний размер $\langle D \rangle$ наночастиц в интервале от 10 до 60 нм составляет 50 нм (см. таблицу). Найденную величину $E_g = 1.05$ эВ можно отнести к частицам с таким средним размером.

Заметим, что сделанные оценки среднего размера наночастиц, по-видимому, завышены, так как в плотной микроструктуре изученных пленок не удается различить отдельные частицы размером менее 10 нм.

Установленное соответствие между размером D наночастиц в пленках, с одной стороны, и шириной запрещенной зоны E_g , с другой стороны, является достаточно грубым и условным, но позволяет выявить влияние размера наночастиц PbS на величину E_g . При уменьшении размера наночастиц PbS имеется тенденция к увеличению E_g (рис. 8, нижняя вставка). Ширина запрещенной зоны E_b монокристаллического сульфида свинца и поликристаллических крупнозернистых пленок PbS равна 0.41–0.42 эВ [1–3]. С учетом этого можно считать, что

на полученных нанопленках сульфида PbS наблюдается синее смещение полосы оптического поглощения. Действительно, уменьшение размера полупроводниковых наночастиц должно сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область [36–38].

Согласно [37,38], для монодисперсных по размеру полупроводниковых наночастиц зависимость энергии экситона E от радиуса $R = D/2$ частиц описывается как

$$E = E_b - \frac{\mu_{ex}e^4}{2n^2\hbar^2} + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu_{ex}R^2} - \frac{1.78e^2}{\epsilon R}, \quad (7)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$. В формуле (7) первое E_b и второе $\mu_{ex}e^4/2n^2\hbar^2$ слагаемые есть ширина запрещенной зоны крупнозернистого (bulk) кристалла и энергия связи электрона и дырки (эффективная энергия Ридберга) соответственно. Для крупнозернистого сульфида свинца $E_b = 0.41–0.42$ эВ [1–3]. Третье слагаемое $n^2\pi^2\hbar^2/(2\mu_{ex}R^2)$ представляет собой кинетическую энергию экситона и обратно пропорционально квадрату размера частицы, а последнее слагаемое $1.78e^2/\epsilon R$ учитывает кулоновское взаимодействие электрона и дырки. Таким образом, при межзонном поглощении должна наблюдаться серия дискретных линий для разных значений n , а порог поглощения определяется переходом в основное состояние с $n = 1$. Сумма первого, третьего и четвертого слагаемых в (7) представляет собой эффективную ширину запрещенной зоны, которая для основного состояния ($n = 1$) равна

$$E_g(R) = E_b + \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu_{ex}R^2} - \frac{1.78e^2}{\epsilon R}. \quad (8)$$

Из (8) следует, что уменьшение размера частиц должно сопровождаться ростом эффективной ширины запрещенной зоны E_g .

Для сульфида свинца с размером частиц $D \geq 10$ нм поправка на кулоновское взаимодействие меньше ~ 0.029 эВ (около 7% от ширины запрещенной зоны $E_b = 0.41\text{--}0.42$ эВ крупнозернистого PbS), поэтому в первом приближении этой поправкой в (8) можно пренебречь. Тогда зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса R частиц описывается формулой $E_g = E_b + \pi^2 \hbar^2 / (2\mu_{\text{ex}} R^2)$, откуда следует, что $E_g(R) \propto 1/R^2$ или $E_g(D) \propto 1/D^2$.

Размерные эффекты на оптических свойствах полупроводников наиболее отчетливо проявляются, когда размер частиц соизмерим или меньше, чем характерный размер экситона Ванье–Мотта $R_{\text{ex}} = (n^2 \epsilon m_0 / m_{\text{ex}}) a_B$, где $a_B = \hbar^2 / m_0 e^2 = 0.053$ нм — радиус Бора. Сильная локализация наиболее достижима в узкощелевых полупроводниках с большой диэлектрической проницаемостью, что существенно ослабляет электростатическое взаимодействие электрона и дырки. Это приводит к большому радиусу экситона, размер которого может значительно превышать период кристаллической решетки. Для сульфида свинца при $T = 4$ К эффективные массы электрона и дырки равны $m_e = (0.092 \pm 0.012)m_0$ и $m_h = (0.090 \pm 0.015)m_0$ [39,40], поэтому масса экситона $\mu_{\text{ex}} = (0.045 \pm 0.006)m_0$. При таком значении μ_{ex} и диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{PbS}} \approx 18$ [3, 33, 39, 40] для сульфида свинца размер R_{ex} первого экситонного состояния с $n = 1$ равен $(22 \pm 3)\epsilon a_B$ или 18–24 нм.

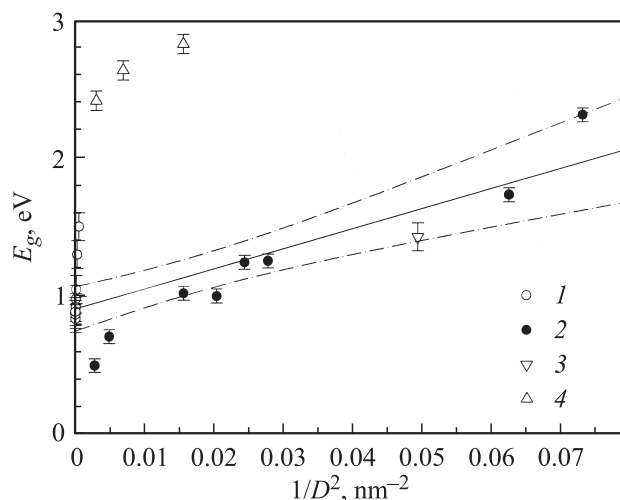


Рис. 9. Изменение ширины запрещенной зоны E_g сульфида свинца от размера наночастиц PbS как функция $E_g(D) \propto 1/D^2$: 1 — результаты настоящей работы, 2 — данные [13], 3 — данные [15], 4 — данные [18]. Линейная аппроксимация зависимости $E_g(1/D^2)$ выполнена с использованием результатов настоящей работы и данных [13,15]. В работе [13] при оценке среднего размера частиц допущены методические ошибки, для уменьшения которых все данные [13] по размеру D частиц PbS на рис. 4 увеличены в 1.5 раза. Пунктиром показан 95%-й доверительный интервал определения ширины запрещенной зоны E_g как функции от $1/D^2$. Чрезвычайно большая величина E_g , определенная авторами [18], вызывает сомнение.

Хотя средний размер частицы PbS в изученных пленках в 3–4 раза больше размера экситона, ширина запрещенной зоны E_g заметно больше, чем в крупнозернистом сульфиде PbS. Причиной этого является заметная дисперсия размера наночастиц: наличие в пленках малых частиц размером менее $\sim 10\text{--}30$ нм обуславливает рост ширины запрещенной зоны, а присутствие существенно более крупных частиц обеспечивает их средний размер $\sim 60\text{--}80$ нм.

На рис. 9 с использованием полученных в настоящей работе и литературных данных [13,15] показана ширина запрещенной зоны PbS как функция от $1/D^2$, где D — размер частиц PbS. Отметим, что в работах [13,15] величина E_g определена для изолированных частиц PbS, диспергированных в пленочной полимерной матрице. Сведений о ширине запрещенной зоны именно наноструктурированных пленок PbS, аттестованных по размеру частиц (зерен), в литературе нет, поэтому для сравнения использованы результаты по изолированным наночастицам PbS. В [13] при оценке среднего размера частиц использовали усредненную ширину дифракционных отражений FWHM_{exp} , усреднение проводили по двум или трем отражениям (111), (200) и (220). При такой оценке размера допущены, как минимум, две ошибки:

1) нужно использовать не ширину FWHM_{exp} , а уширение

$$\beta = (\text{FWHM}_{\text{exp}})^2 - (\text{FWHM}_{\text{R}})^2$$

дифракционных отражений относительно инструментальной ширины FWHM_{R} ;

2) найденные значения приведенного уширения отдельных отражений нужно не усреднять, а экстраполировать на нулевой вектор рассеяния, получая истинную величину уширения, не зависящую от угла дифракции. Согласно [41,42], для частиц размером менее 10–20 нм такие ошибки дают заниженную на 40–50% величину D . Поэтому на рис. 9 все данные [13] по размеру D частиц PbS увеличены в 1.5 раза.

Упомянем еще работу [18], в которой определены оптические свойства изолированных наночастиц PbS в матрице из поливинилового спирта. Размер частиц PbS в полимерных пленках, полученных при температурах 283, 293 и 303 К, определен дифракционным методом по уширению отражений и равен 8, 12 и 18 нм соответственно. По данным просвечивающей электронной микроскопии, в пленке, полученной при 283 К, размер частиц ~ 15 нм. Найденная в [18] из спектров пропускания ширина запрещенной зоны для прямых переходов в пленках с наночастицами PbS размером 8, 12 и 18 нм составила 2.81, 2.62 и 2.40 эВ соответственно (рис. 9). Очень большие значения E_g [18] полностью выпадают из аппроксимации $E_g(D) = f(1/D^2)$. Выпадают из этой аппроксимации и полученные в настоящей работе величины $E_g = 1.30$ и 1.50 эВ. Причиной последнего является, по-видимому, завышенная оценка размера

наиболее мелких наночастиц, обеспечивающих большие величины E_g .

7. Заключение

Проведенные исследования нанокристаллических пленок PbS, полученных тремя вариантами химического осаждения, показали, что эти пленки обладают кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой типа DO_3 с размещением атомов S на позициях двух типов 4(b) и 8(c).

Наблюдаемый размер наночастиц PbS в изученных пленках меняется в широком интервале от 10 до 160 нм, тогда как средний размер $\langle D \rangle$ наночастиц равен 50–70 нм. Ширина запрещенной зоны изученных пленок при уменьшении среднего размера наночастиц от 80 до 35 нм растет от $\sim 0.8 \pm 0.1$ до 1.5 ± 0.1 эВ.

Работа поддержана проектом 09-П-23-2001 программы № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ президиума РАН, межрегиональным проектом № 09-С-3-1014 Уральского и Сибирского отделений РАН и проектом РФФИ № 11-08-00314а.

Авторы благодарят А.А. Ремпелья за полезные замечания и обсуждение, главного специалиста центра электронной микроскопии Института физики металлов УрОРАН Н.В. Николаеву и руководителя центра В.Г. Пушина за помощь в электронно-микроскопических исследованиях.

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. Zimmell, J.D. Jensen, R.B. Schoolar. Phys. Rev. A, **140** (1), 330 (1965).
- [4] А.А. Ремпель. Успехи химии, **76** (5), 474 (2007).
- [5] Baolong Yu., Guosheng Yin, Congshan Zhu, Fuxi Gan. Optical Mater., **11** (1), 17 (1998).
- [6] Y.J. Yang, L.Y. He, Q.F. Zhang. Electrochem. Commun., **7**(4), 361 (2005).
- [7] J.J. Peterson, T.D. Krauss. Nano Lett. **6** (3), 510 (2006).
- [8] S.B. Qadri, A. Singh, M. Yousuf. Thin Sol. Films, **431–432**, 506 (2003).
- [9] С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Письма ЖЭТФ, **89** (5), 279 (2009).
- [10] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. Докл. АН, **427** (1), 451 (2009).
- [11] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. ФТТ, **51** (11), 2237 (2009).
- [12] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. ФТП, **44** (10), 1394 (2010).
- [13] Y. Wang, A. Suna, W. Mahier, R. Kasowski. J. Chem. Phys., **87** (12), 7315 (1987).
- [14] Ping Yang, Chun Feng Song, Meng Kai Lü, Xin Yin, Guang Jun Zhou, Dong Xu, Duo Rong Yuan. Chem. Phys. Lett., **345** (5–6), 429 (2001).
- [15] A. Sashchiuk, E. Lifshitz, R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Zelner, A. Willenz. J. Sol-Gel Sci. Technol., **24** (1), 31 (2002).

- [16] L. Bakueva, S. Musikhin, M.A. Hines, T.-W. Chang, M. Tzolov, G.D. Scholes, E.H. Sargent. Appl. Phys. Lett., **82** (17), 2895 (2003).
- [17] Yongbin Zhao, Jianhua Zou, Wenfang Shi. Mater. Sci. Eng. B, **121**(1–2), 20 (2005).
- [18] S. Jana, R. Thapa, R. Maity, K.K. Chattopadhyay. Physica E, **40** (10), 3121 (2008).
- [19] I. Pop, C. Nascu, V. Ionescu, E. Indrea, I. Bratu. Thin Sol. Films, **307** (1–2), 240 (1997).
- [20] S.M. Salim, O. Hamid. Renewable Energy, **24** (3–4), 575 (2001).
- [21] J. Puiso, S. Tamulevicius, G. Laukaitis, S. Lindroos, M. Leskela, V. Snitka. Thin Sol. Films, **403–404**, 457 (2002).
- [22] J.J. Valenzuel-Jaureguia, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, M. Sotelo-Lerma. Thin Sol. Films, **441**, 104 (2003).
- [23] R.W. Morton, D.E. Simon, J.J. Gislason, S. Taylor. Adv. X-ray Anal., **46** (1), 80 (2003).
- [24] X'Pert Plus Version 1.0 Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B.V. Koninklijke Philips Electronics N. V.
- [25] W.H. Hall, G.K. Williamson. Proc. Phys. Soc. (London). Sect. B, **64** (383), 937 (1951).
- [26] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. Физика и химия стекла, **35** (1), 74 (2009).
- [27] Н.С. Белова, А.А. Урицкая, Г.А. Китаев. ЖПХ, **75** (10), 1598 (2002).
- [28] S.V. Anishchik, N.N. Medvedev. Phys. Rev. Lett., **75** (23), 4314 (1995).
- [29] J.I. Pankove. *Optical processes in semiconductors*, 2nd edn (N. Y., Dover Publ., 1975).
- [30] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [31] C.F. Klingshirn. *Semiconductor Optics* (N. Y., Springer, 2005).
- [32] R.J. Elliot. Phys. Rev., **108** (6), 1384 (1957).
- [33] M.R. Holter, S. Nudelman, G.H. Suits, W.L. Wolfe, G.J. Zissis. *Fundamental of Infrared Technology* (N. Y., MacMillan, 1962).
- [34] 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).
- [35] F. Mozer, F. Urbach. Phys. Rev., **102** (6), 1519 (1956).
- [36] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП, **16** (7), 1209 (1982).
- [37] L.E. Brus. J. Chem. Phys., **80** (12), 4403 (1984).
- [38] Y. Kayanuma. Phys. Rev. B, **38** (14), 9797 (1988).
- [39] K.F. Cuff, M.R. Ellet, C.D. Kuglin, L.R. Williams. *Proc. 7th Int. Conf. Phys. Semiconductors* (Dunod, Paris, 1964) p. 677.
- [40] *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik — Neue Serie/Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik*, eds K.-H. Hellwege, O. Madelung (Berlin-Heidelberg-N. Y.-Tokyo, Springer-Verlag, 1983) Band 17 f. p. 155.
- [41] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. 3-е изд. (М., Физматлит, 2009) с. 166.
- [42] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Nanocrystalline Materials* (Cambridge, Cambridge Int. Science Publ., 2004) p. 137.

Редактор Т.А. Полянская

Optical properties of nanostructured lead sulfide films with DO_3 type cubic structure

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

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

Abstract In the wavelength range from 300 to 3200 nm the optical transmission of PbS nanostructured cubic films with DO_3 type structure and thickness from ~ 120 to ~ 400 nm is measured. Electron microscopic investigation of a film microstructure has shown that about half of all particles have a size of 60 nm and less. Decreasing of mean size of nanoparticles in films leads to increasing of energy band gap E_g from 0.85 to 1.5 eV. These values of band gap are larger than that coarse-grained PbS equal to 0.41 eV. It testifies on blue shift of the absorption band in studied nanostructured lead sulfide films.