

На правах рукописи



САДОВНИКОВ Станислав Игоревич

**НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СУЛЬФИД СВИНЦА:  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук,  
член-корреспондент РАН, профессор

Ремпель Андрей Андреевич

**Научный консультант:**

кандидат химических наук, доцент

Кожевникова Наталья Сергеевна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор

Бамбуров Виталий Григорьевич

(Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела  
Уральского отделения РАН)

доктор физико-математических наук Цыбуля Сергей Васильевич

(Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения РАН)

**Ведущая организация:**

Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б. Н.  
Ельцина, г. Екатеринбург

Защита состоится 12 октября 2011 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного  
совета Д 003.044.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии  
твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу:  
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Учреждения Российской академии наук  
Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан 5 сентября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Шахтшнейдер Т. П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сульфид свинца широко применяется в инфракрасной технике, микро- и оптоэлектронике. Его электронные свойства, как и свойства других полупроводников, существенно меняются при переходе из крупнокристаллического состояния в наноструктурированное. Это открывает новые возможности применения оптических свойств наноструктурированного PbS в видимом и инфракрасном диапазонах спектра. Наноструктурированный сульфид свинца, преимущественно в виде пленок, может использоваться для расширения спектрального диапазона ИК-фотоприемников и детекторов, предназначенных для обнаружения тепловых источников, в фотоумножителях и приборах ночного видения, в солнечных батареях и оптических переключателях.

Новые данные рентгеновской дифракции нанокристаллических пленок PbS показывают, что их структура не совпадает со структурой крупнокристаллического сульфида свинца. Для расширенного применения наноструктурированного сульфида свинца нужно знать его устойчивость к окислению и термическую стабильность, а эти сведения либо отсутствуют, либо весьма ограничены и неполны.

Актуальность выполненных исследований подтверждается их включением в координационные планы Российской Академии наук на 2004-2006 гг. по теме “Синтез, исследование строения и свойств нестехиометрических соединений (карбидов, нитридов, оксидов и сульфидов) в состояниях с разной степенью порядка и разным масштабом микроструктуры; моделирование ближнего и дальнего порядка” (Гос. регистрация № 01.0.40 0 02314), на 2007-2009 гг. по теме “Разработка методов синтеза и исследование соотношений состав-структура-дисперсность-свойство в областях гомогенности нестехиометрических соединений (карбидов, нитридов, оксидов переходных металлов, сульфидов тяжелых металлов); разработка методов расчета фазовых диаграмм систем с нестехиометрией, замещением и упорядочением” (Гос. регистрация № 01.2.007 05196) и на 2010-2012 гг. по теме “Синтез, структура, свойства и термодинамика фазовых равновесий наноструктурированных нестехиометрических соединений переходных и тяжелых металлов с углеродом, кислородом и серой” (Гос. регистрация № 01.2.010 54461). Выполненные исследования соответствуют приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации “3. Индустрия наносистем и материалов” (распоряжение Президента РФ от 21.05.2006), критической технологии РФ “7. Нанотехнологии и технологии создания наноматериалов” (распоряжение Правительства РФ № 1243-р от 25.08.2008) и основным направлениям фундаментальных исследований РАН (распоряжение Президиума РАН № 10103-30 от 22.01.2007) по пунктам “2.2. Физическое материаловедение: новые материалы и структуры” и “5.2. Современные проблемы химии материалов”.

Выполненная работа поддержана проектом № 09-П-23-2001 “Создание наноразмерных органических и гибридных материалов для техники и медицины” программы № 27 “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов” Президиума РАН, межрегиональным проектом УрО РАН - СО РАН № 09-С-3-1014 “Дизайн наноструктурированных оксидных, карбидных и сульфидных материалов широкого функционального назначения” и проектом РФФИ № 11-08-00314 “Аномальная зависимость между размером наночастиц сульфида свинца PbS и химическим сродством реакции его образования”.

Рентгено-дифракционное изучение структуры исходных нанопорошков PbS и *in-situ* исследование структуры тонких пленок выполнено в Институте кристаллографии и структурной физики Университета Эрланген-Нюрнберг (Германия, Эрланген). Часть электронно-микроскопических исследований проведена в Институте физики металлов УрО РАН. Все нанопорошки и пленки PbS получены в Институте химии твердого тела УрО РАН.

Цель работы. Синтез сульфида свинца в виде порошков и пленок с размером частиц от 10 до 100 нм, определение их кристаллической структуры, оптических свойств в видимом и ИК диапазонах, особенностей окисления нанопорошков и нанопленок PbS и их термической стабильности.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- с учетом многоядерных гидроксокомплексов Pb провести анализ ионных равновесий и рассчитать концентрационные области образования PbS в виде порошков и пленок в водных щелочных растворах солей свинца и  $N_2H_4CS$ ;
- установить экспериментальные условия синтеза порошков и тонких пленок сульфида свинца с размером частиц менее 100 нм;
- определить кристаллическую структуру сульфида свинца в нанопорошках и нанопленках в температурном диапазоне от 293 до 930 К;
- установить соотношение между корреляциями во взаимном расположении атомов серы и вакансий в квадратной и гексагональной решетках, которые образуются при разной кристаллографической ориентации пленок сульфида свинца;
- изучить оптические свойства нанокристаллических пленок PbS в видимом и ИК диапазонах излучения, оценить ширину запрещенной зоны нанокристаллического сульфида свинца и выявить влияние размера частиц PbS на ее величину;
- изучить особенности окисления нанопорошков и нанопленок сульфида свинца на воздухе и вакууме и определить температуру начала их окисления;
- определить температуру начала рекристаллизации нанокристаллического сульфида свинца для установления области его термической стабильности в вакууме.

Научная новизна. Впервые концентрационная область образования сульфида свинца в водных растворах  $N_2H_4CS$  рассчитана с учетом не только одноядерных, но и многоядерных гидроксокомплексов свинца.

Обнаружена новая кристаллическая кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структура типа  $D0_3$  тонких пленок PbS, отличающаяся от общепринятой структуры B1 расположением атомов серы S не только в октаэдрических позициях 4(b), но и в тетраэдрических позициях 8(c). В этой структуре узлы 4(b) и 8(c) образуют гранецентрированную и простую кубические неметаллические подрешетки, соответственно, причем атомы S занимают только часть узлов 4(b) и 8(c), остальные узлы вакантны. Таким образом, в обнаруженной кубической структуре нанопленок PbS реализуется скрытое нестехиометрическое распределение атомов S и вакансий по двум неметаллическим подрешеткам. С учетом такого распределения атомов S формула сульфида свинца в нанопленках имеет вид  $PbS_y^{4(b)}S_{1-y}^{8(c)}$ .

Впервые установлено соотношение между корреляциями во взаимном расположении атомов серы и вакансий в первой и более удаленных координационных сферах плоских дефектных квадратной и гексагональной решеток.

Установлена более высокая устойчивость к окислению нанопленок сульфида свинца по сравнению с нанопорошками PbS с размером частиц 10-100 нм.

Практическая значимость работы. Методика расчета концентрационной области образования сульфида свинца в водных растворах  $N_2H_4CS$  с учетом одноядерных и многоядерных гидроксокомплексов свинца может использоваться для уточнения областей образования сульфидов других металлов и определения начальных концентраций реагентов.

Уточнение области образования гидроксида свинца особенно важно для направленного получения тонких пленок сульфида свинца.

Обнаруженный эффект просветления стекла в области длин волн 2500-3300 нм, наблюдаемый при осаждении на него пленки в течение 10-30 минут, можно применить в приборах инфракрасной техники с пониженным коэффициентом отражения ИК-излучения.

На защиту выносятся:

1. Условия синтеза сульфида свинца в виде порошков и пленок с размером частиц от 10 до 100 нм, его кристаллическая структура и микроструктура.
2. Анализ ионных равновесий в водных щелочных растворах солей свинца и тио мочевины с учетом многоядерных гидроксокомплексов свинца.

3. Оптические свойства нанокристаллических пленок PbS и влияние размера частиц в нанопленках на ширину запрещенной зоны сульфида свинца.

4. Термическая стабильность фазового состава и размера частиц нанопорошков и нанопленок сульфида свинца на воздухе и вакууме.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: VII отчетная конференция молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ (Екатеринбург, 2004 г.); VI Всероссийская студенческая научно-практическая конференция “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2005 г.); Демидовские чтения на Урале (Екатеринбург, 2006 г.); 9-й Международный симпозиум ОМА-9 “Упорядочение в металлах и сплавах” (Ростов-на-Дону - Лоо, 2006 г.); IV международная научная конференция “Кинетика и механизм кристаллизации, нанокристаллизация, биокристаллизация” (Иваново, 2006 г.); пятый и шестой семинары СО РАН - УрО РАН по термодинамике и материаловедению (Новосибирск, 2005 г.; Екатеринбург, 2006 г.); II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007» (Новосибирск, 2007 г.); XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2007 (Suzdal, 2007); XX Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям (С-Петербург, 2007 г.); Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (Erlangen (Germany), 2008); Russian-German travelling seminar 2008 “Nanotechnology in German Universities and scientific research centers” (Frankfurt am Main-Karlsruhe-Stuttgart-Munich-Erlangen-Wurzburg (Germany), 2008); Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы” (Екатеринбург, 2008 г.); II Всероссийская научно-техническая конференция-симпозиум – XII школа молодых ученых “Безопасность критических инфраструктур и территорий” (Екатеринбург, 2008 г.); International Conference “Nanomeeting-2009” (Minsk, Belarus, 2009); Russian-German Travelling Summer School - 2009 (Hamburg, Berlin, Dresden, Erlangen, Regensburg, München (Germany), 2009); Международный форум по нанотехнологиям RusNanoTech-2010 (Москва, 2010 г.).

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертационной работе, получены самим автором или при его непосредственном участии. В частности, автором установлены экспериментальные условия синтеза и получены нанопорошки и тонкие пленки PbS с размером частиц менее 100 нм, определены их кристаллическая структура и температуры начала рекристаллизации и окисления, измерены спектры оптического поглощения пленок PbS и определена ширина запрещенной зоны. Автором обобщены экспериментальные результаты, сформулированы основные положения и выводы диссертации.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 27 печатных работах, в том числе в 11 статьях в рецензируемых научных журналах.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 198 страницах машинописного текста, включая 95 рисунков и 27 таблиц. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, заключения и библиографии (264 наименования).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель и задачи работы, определены ее научная новизна и практическая ценность.

В первой главе, являющейся литературным обзором, дано общее представление о фазовых равновесиях в системе Pb – S, о методах получения нанокристаллических порошков и пленок сульфида свинца, о его кристаллической структуре и свойствах.

Из литературы следует, что в системе Pb-S образуется единственное соединение - кубический сульфид свинца PbS, имеющий разные структуры в обычном крупнозернистом состоянии и в пленках. Сведения по кристаллической структуре сульфида свинца в нанокристаллическом состоянии очень ограничены, неоднозначны и противоречивы. Отсутствуют литературные данные по устойчивости нанокристаллического сульфида свинца к окислению. Для синтеза нанокристаллического сульфида свинца применяют физические

и химические методы, включая химическое осаждение из водных растворов. При химическом осаждении области образования PbS в виде порошков и пленок в водных растворах растворимых солей свинца определены с учетом только одноядерных гидроксокомплексов, хотя для ионов  $Pb^{2+}$  существует большое число многоядерных гидроксокомплексов.

На основе анализа литературных данных в первой главе сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методы синтеза и термообработки, химической и структурной аттестации и экспериментального изучения образцов сульфида свинца. Порошки PbS с размером частиц 50-150 нм и пленки сульфида свинца получали химическим осаждением из водных щелочных растворов системы  $Pb(OAc)_2 - Na_3Cit - NaOH - (NH_2)_2CS$  при  $pH = 12$  и температуре  $T = 325$  К; время осаждения составляло от 30 до 120 мин. Пленки осаждали на стеклянную подложку. Нанокристаллические порошки PbS с размером частиц менее 20 нм получали при взаимодействии ацетата свинца  $Pb(OAc)_2$  с сульфидом натрия  $Na_2S$ . Пленки PbS получали также методом вакуумного испарения и конденсации порошка сульфида свинца при температуре от 453 до 930 К.

Фазовый и химический состав нанокристаллических порошков PbS определяли с помощью рентгенофазового, масс-спектрометрического и энерго-дисперсионного (EDX) анализов, а также методом инфракрасного поглощения на газоанализаторе МЕТАВАК CS-30. Состав наноструктурированных пленок PbS оценивали рентгенофазовым и EDX методами.

Структуру пленок и порошков изучали методом рентгеновской дифракции на автодифрактометрах Philips X'Pert и ДРОН-УМ1 в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении. Дифракционные измерения на дифрактометре Philips X'Pert проводили методом Брегга-Брентано в интервале углов  $2\theta$  от 18 до 90° с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.016^\circ$  и оптимальным временем экспозиции 600 сек в точке. Дифрактометр Philips X'Pert был оборудован позиционно-чувствительным быстродействующим секторным детектором X'Celerator, который фиксирует интенсивность отражения не в отдельной точке, как обычный пропорциональный счетчик-детектор, а в диапазоне углов  $2\theta$  шириной 7.2°. В результате продолжительность измерения рентгенограммы сокращается примерно в 100 раз - с 600 часов в случае использования обычного детектора до 6 часов при использовании детектора X'Celerator без потери качества разрешения. Температурную стабильность структуры нанопленок PbS изучали *in situ* с помощью дифракционного анализа при ступенчатом нагреве образцов от 273 до 500 К и при 45-часовом отжиге при температуре 423 К. Окончательное уточнение структуры и количественный фазовый анализ выполняли с помощью программного пакета X'Pert Plus.

Микроструктуру пленок и порошков сульфида свинца изучали на оптическом поляризационном микроскопе Leica-DM2500M с максимальным разрешением 500 нм. Микроструктуру и кристаллическую структуру исследовали также методом сканирующей электронной микроскопии SEM на электронном микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энерго-дисперсионным анализатором JED 2300 в отраженных электронах и вторичных электронах и на электронном микроскопе FEI Quanta-200. Диапазон увеличения составлял от 10 до 100000. Химический состав поверхности определяли методом рентгеновского энерго-дисперсионного анализа EDX. Толщину пленок измеряли на микроинтерферометре МИИ-4. Абсорбцию света пленками PbS в диапазоне длин волн 200-3270 нм с разрешением 0.1 нм измеряли на спектрофотометре PerkinElmer UV/VIS/NIR Spectrometer Lambda 900 при температуре 298 К, при длине волны более 3300 нм – на спектрометре ИКС-29.

Термическую стабильность нанопорошков PbS и их стойкость к окислению изучали на воздухе в интервале температур 423-623 К с шагом 50 К и в условиях динамического вакуума при температуре от 433 до 930 К с шагом 50 К. Термическую стабильность и стойкость к окислению нанопленок PbS изучали с помощью отжига на воздухе при температуре от 273 до 773 К с шагом 50 К.

Оценка параметров модельных функций, используемых в теоретическом анализе структуры и свойств, статистическая обработка результатов измерений проводились методом взвешенных наименьших квадратов. При анализе рентгенограмм применяли программный пакет X'Pert Plus, другие экспериментальные данные анализировали с помощью специально разработанных схем компьютерного анализа и программ, использующих встроенные минимизационные программы математических пакетов SigmaPlot 7 и Crystallographica (v1.60a). Для моделирования ближнего порядка в плоских квадратной и гексагональной решетках использовался метод Монте-Карло.

В третьей главе проведен анализ ионных равновесий в водных растворах систем “ $\text{Pb}^{2+}-\text{Cit}^{3-}-\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ” и “ $\text{Pb}^{2+}-\text{Cit}^{3-}-\text{OH}^- - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}-\text{H}_2\text{O}$ ”. Пленки сульфидов металлов, в частности сульфида свинца, на неметаллических поверхностях при химическом осаждении из водных растворов  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  образуются лишь в области устойчивости гидроксида металла в растворе. Кроме гидроксида ионы металлов в водном растворе образуют одноядерные  $\text{M}(\text{OH})_n$  и многоядерные  $\text{M}_p(\text{OH})_n$  нейтральные или заряженные гидроксокомплексы ( $n \geq 1, p \geq 2$  – целые числа), в которых ионы гидроксила являются замещающими лигандами. Для многоядерных комплексов число лигандов, связанных с атомом металла, зависит от концентраций лиганда и металла. Поэтому уравнения, описывающие условия равновесия, не линейны относительно аналитической концентрации ионов металла  $\text{M}^{m+}$ , что усложняет и даже делает невозможным их решение в аналитическом виде. Это одна из основных причин учета только одноядерных гидроксокомплексов в литературных расчетах концентрационных областей образования. Но исключение из расчетов многоядерных комплексов приводит, как показано далее, к заметному смещению границ концентрационных областей. В данной работе предложена схема расчета начальных условий образования гидроксида свинца с учетом многоядерных гидроксокомплексов и уточнена область образования  $\text{PbS}$  в водных растворах диамида тиоугольной кислоты.

В насыщенном растворе гидроксида свинца равновесная концентрация ионов  $[\text{Pb}^{2+}]$ , выраженная через произведение растворимости гидроксида при нормальных условиях  $K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.0 \cdot 10^{-15}$  и ионное произведение воды  $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , равна

$$[\text{Pb}^{2+}] = K_{\text{sp}} / [\text{OH}^-]^2 \equiv K_{\text{sp}} [\text{H}^+]^2 / K_w^2. \quad (1)$$

Используя схему анализа ионных равновесий, предложенную в Дж. Батлером (Butler J. N. Ionic Equilibrium: a Mathematical Approach. Reading, Massachusetts: Addison Wesley, 1964), рассчитаем ионный состав раствора системы “ $\text{Pb}^{2+} - \text{Cit}^{3-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ”, учитывая как одноядерные, так и многоядерные гидроксокомплексы  $\text{Pb}(\text{II})$  в водном растворе. В этой системе существуют одиннадцать растворимых форм свинца  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ ,  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ ,  $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$ ,  $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$ ,  $\text{PbCit}^-$ ,  $\text{Pb}(\text{Cit})_2^{4-}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$ , для которых условие материального баланса можно записать как

$$C_{\text{Pb},\Sigma}^{\text{cit}} = [\text{Pb}^{2+}] \left\{ 1 + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})^+]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{3[\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{4[\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{6[\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{2[\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{PbCit}^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{Pb}(\text{Cit})_2^{4-}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right\}. \quad (2)$$

Заменим в (2) отношения концентраций комплексов к концентрации  $[\text{Pb}^{2+}]$  константами равновесия  $\beta_{pn}$  и преобразуем (3) к виду, удобному для дальнейшего анализа:

$$C_{\text{Pb},\Sigma}^{\text{cit}} = [\text{Pb}^{2+}] \left\{ 1 + \frac{\beta_{11}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{12}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\beta_{13}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{3\beta_{34}[\text{Pb}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4} + \frac{4\beta_{44}[\text{Pb}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^4} + \frac{6\beta_{68}[\text{Pb}^{2+}]^5}{[\text{H}^+]^8} + \frac{2\beta_{21}[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]} + \beta_{1[\text{Cit}^{3-}]} + \beta_{1,2}[\text{Cit}^{3-}]^2 + \beta'_1 \frac{K_w[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{H}^+]} \right\}. \quad (3)$$

Если концентрация цитрат-иона  $[\text{Cit}^3] = 0$ , то уравнение (3) преобразуется к частному виду, описывающему материальный баланс растворимых форм свинца в бесцитратной системе “ $\text{Pb}^{2+} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ”. В этой системе долевая концентрация ионов  $\text{Pb}^{2+}$  равна

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{C_{\text{Pb},\Sigma}} = \left\{ 1 + \frac{\beta_{11}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{12}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\beta_{13}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{3\beta_{34}[\text{Pb}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4} + \frac{4\beta_{44}[\text{Pb}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^4} + \frac{6\beta_{68}[\text{Pb}^{2+}]^5}{[\text{H}^+]^8} + \frac{2\beta_{21}[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \right\}^{-1} \quad (4)$$

С учетом (4) концентрации  $\alpha_i = C_i/C_{\text{Pb},\Sigma}$  всех гидроксокомплексов  $\text{Pb}(\text{II})$  системы “ $\text{Pb}^{2+} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ” запишем как функции от  $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$  и концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$ :

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})^+} &= \beta_{11}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}/[\text{H}^+], \quad \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = \beta_{12}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}/[\text{H}^+]^2, \quad \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-} = \beta_{13}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}/[\text{H}^+]^3 \\ \alpha_{\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}} &= 3\beta_{34}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}[\text{Pb}^{2+}]^2/[\text{H}^+]^4, \quad \alpha_{\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}} = 4\beta_{44}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}[\text{Pb}^{2+}]^3/[\text{H}^+]^4 \\ \alpha_{\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}} &= 6\beta_{68}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}[\text{Pb}^{2+}]^5/[\text{H}^+]^8, \quad \alpha_{\text{Pb}_2(\text{OH})_3^{3+}} = 2\beta_{21}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}[\text{Pb}^{2+}]/[\text{H}^+] \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Для количественного определения долевых концентраций  $\alpha_i = C_i/C_{\text{Pb},\Sigma}$  использовали значения констант равновесия  $\beta_{pn}$ , рекомендованные IUPAC (Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H. *et al.* Pure Appl. Chem. 2009. V.81. No 12. P.2425-2476). Долевые концентрации гидроксокомплексов есть функции от  $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ , поэтому для их нахождения достаточно решить уравнение (4). Это уравнение 6-й степени относительно концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$  не имеет аналитического решения общего вида, но при известной суммарной концентрации  $C_{\text{Pb},\Sigma}$  растворимых форм свинца зависимость  $[\text{Pb}^{2+}]$  от концентрации протонов  $\text{H}^+$  (т. е. от pH раствора) можно получить самосогласованное численное решение уравнения (4) методом последовательных приближений. Иначе говоря, задавая концентрацию  $C_{\text{Pb},\Sigma}$ , можно рассчитать численную зависимость  $[\text{Pb}^{2+}] = f([\text{H}^+])$   $\Big|_{C_{\text{Pb},\Sigma=\text{const}}}$  и, используя её, найти концентрации  $\alpha_i$  свободных ионов и всех гидроксокомплексов  $\text{Pb}(\text{II})$  при любом pH раствора.

На рис. 1 как пример для системы “ $\text{Pb}^{2+} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ” показаны зависимости долевых концентраций одно- и многоядерных гидроксокомплексов  $\text{Pb}(\text{II})$  в зависимости от pH, рассчитанные по уравнениям (4), (5) для значений  $C_{\text{Pb},\Sigma} = 0.001$  и  $0.1$  М. Из расчета следует, что гидролиз ионов свинца начинается при  $\text{pH} \geq 6$ . Рост концентрации свинца смещает гидролиз ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в область меньших значений pH. При  $C_{\text{Pb},\Sigma} = 0.001$  М в области  $\text{pH} = 8-10$  свинец присутствует в основном в виде многоядерных ионов  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$  и  $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$  (рис. 1), при  $\text{pH} \geq 11$  возрастают доли одноядерных комплексов  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ . При  $C_{\text{Pb},\Sigma} = 0.1$  М в области  $\text{pH} = 7-12$  свинец в растворе присутствует в основном в виде иона  $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$ . Таким образом, с ростом  $C_{\text{Pb},\Sigma}$  pH-область существования комплексов  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$  и  $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$  расширяется, а доля комплекса  $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$  в растворе возрастает. В целом расчеты показали, что для точного анализа ионных равновесий в водных растворах солей свинца нужно учитывать многоядерные гидроксокомплексы, которые являются основной формой существования свинца в растворе в области pH от 7 до 12.

Зависимость положения границы образования  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  в системе “ $\text{Pb}^{2+} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ ” от учета только одноядерных или одно- и многоядерных гидроксокомплексов свинца показана на рис. 2. Влияние многоядерных комплексов на положение границы гетерогенного равновесия “гидроксид  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  - ионы  $\text{Pb}(\text{II})$ ” сильно сказывается в области  $\text{pH} < 10.5$ . Известно, что образование сульфидов в виде пленок при химическом осаждении из водных растворов диамида тиоугольной кислоты происходит только в области устойчивости



гидроксида металла. Из рис. 2 ясно, что при учете всех одно- и многоядерных гидроксокомплексов можно получить пленки PbS в области щелочных растворов с  $\text{pH} > 9$ , что согласуется с литературными данными. Если же многоядерные комплексы не учитывать, то граница образования гидроксида свинца смещается в кислую область, где на самом деле гидроксид  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  не образуется. Таким образом, учет многоядерных гидроксокомплексов важен не только теоретически, но и практически для синтеза пленок.

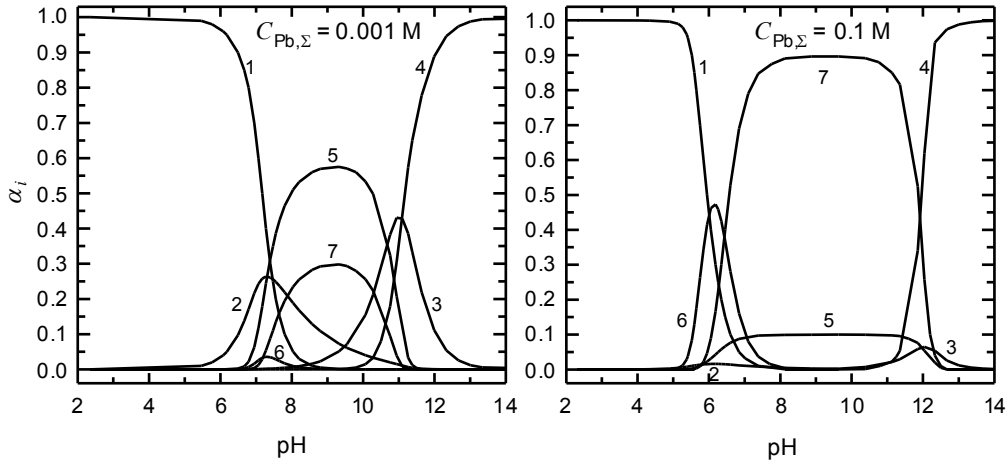


Рис. 1. Зависимость долевых концентраций  $\alpha_i$  свободных ионов  $\text{Pb}^{2+}$  (1), одноядерных  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  (2),  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (3),  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  (4) и многоядерных  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$  (5),  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$  (6) и  $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$  (7) гидроксокомплексов свинца от  $\text{pH}$  среды в системе “ $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{OH}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$ ” при  $T = 298 \text{ K}$  и суммарной концентрации свинца в растворе  $C_{\text{Pb},\Sigma} = 0.001 \text{ M}$  и  $0.1 \text{ M}$ . Долевая концентрация комплекса  $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$  очень мала и на рисунке не показана: её максимальное значение при  $5 < \text{pH} < 7$  равно  $\sim 0.0007$  для  $C_{\text{Pb},\Sigma} = 0.001 \text{ M}$  и  $\sim 0.003$  для  $C_{\text{Pb},\Sigma} = 0.1 \text{ M}$

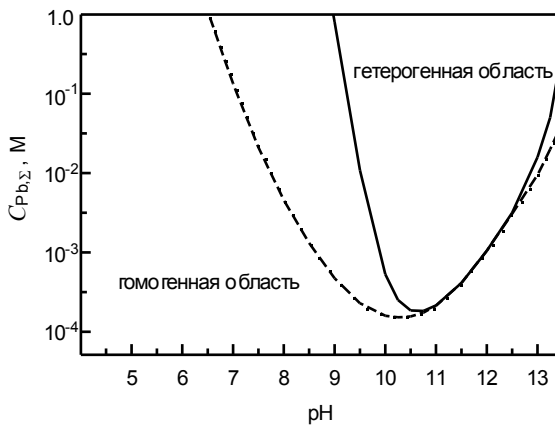


Рис.2. Влияние учета многоядерных гидроксокомплексов свинца на положение границы образования гидроксида  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  в системе “ $\text{Pb}^{2+}$  -  $\text{OH}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ” при  $T = 298 \text{ K}$ : сплошная линия - учет всех одно- и многоядерных гидроксокомплексов, пунктир - учет только одноядерных гидроксокомплексов

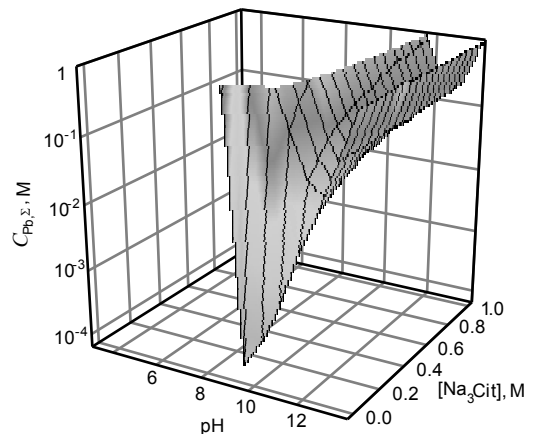


Рис.3. Зависимость растворимости гидроксида свинца от  $\text{pH}$  и концентрации цитрат-ионов в системе “ $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{OH}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$ ”. Трехмерная поверхность - граница гетерогенного равновесия “гидроксид  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  - ионы  $\text{Pb}(\text{II})$ ”. Под поверхностью находится гомогенная область, где свинец существует только в растворенной форме, над поверхностью – гетерогенная область, где образуется гидроксид свинца и где при введении ионов  $\text{S}^{2-}$  может осаждаться пленка PbS

Зависимость растворимости гидроксида свинца от pH среды при изменении концентрации цитрата натрия от 0 до 1 М (рис. 3) определяет граничные условия существования гомогенной и гетерогенной систем. Гомогенная область - область существования свинца только в растворенной форме, т. е. в свободном виде и в виде комплексных ионов, - расположена ниже поверхности, являющейся границей гетерогенного равновесия “гидроксид Pb(OH)<sub>2</sub> - ионы Pb(II)”. Выше неё расположена гетерогенная область, где образуется и гидроксид свинца. Увеличение концентрации цитрата ведёт к росту абсолютных значений растворимости Pb(OH)<sub>2</sub> и смещает минимум растворимости в область больших значений pH. Например, для концентрации [Na<sub>3</sub>Cit] = 0.05 М растворимость гидроксида в системе “Pb<sup>2+</sup> - Cit<sup>3-</sup> - OH<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O” достигает минимального значения 3.6·10<sup>-2</sup> М при pH ≈ 13, а для [Na<sub>3</sub>Cit] = 1.0 М минимальная растворимость 0.146 М соответствует pH ≈ 14 (рис.3).

Предложенный метод расчета, учитывающий многоядерные гидроксокомплексы, позволил построить зависимости равновесной суммарной концентрации ионов свинца в растворе от величины pH и найти области устойчивости гидроксида свинца для системы “Pb<sup>2+</sup> - Cit<sup>3-</sup> - OH<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O” (рис. 3) и её частного разреза “Pb<sup>2+</sup> - OH<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O” (рис. 2). Из расчета следует, что введение цитрат-иона увеличивает равновесную концентрацию свинца в растворе и растворимость Pb(OH)<sub>2</sub> за счет образования цитратных и гидроксоцитратных комплексов. Расчет концентраций молекулярной и ионизированных форм лимонной кислоты показал, что ион Cit<sup>3-</sup> участвует в комплексообразовании только при pH > 8.

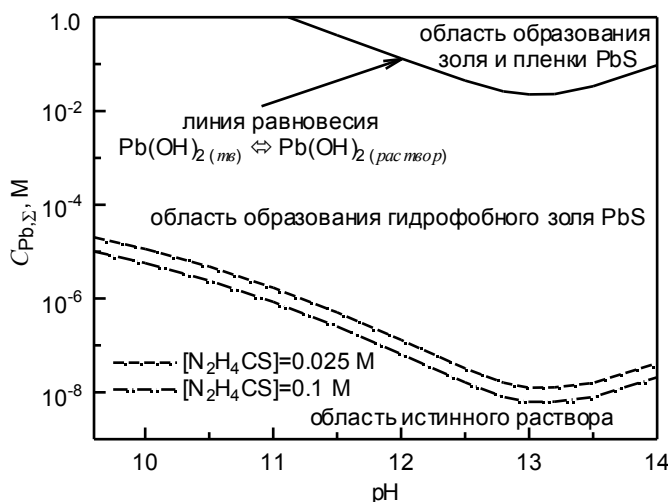
С учетом многоядерных гидроксокомплексов были рассмотрены также ионные равновесия в системе “Pb<sup>2+</sup> - Cit<sup>3-</sup> - OH<sup>-</sup> - N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS - H<sub>2</sub>O”. Заменяя в (3) концентрацию [Pb<sup>2+</sup>] на её значение [Pb<sup>2+</sup>] = K<sub>sp,PbS</sub>/[S<sup>2-</sup>], получим выражение

$$C_{\text{Pb},\Sigma}^{\text{cit}} = \frac{K_{\text{sp,PbS}}}{[\text{S}^{2-}]} \left\{ 1 + \frac{\beta_{11}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{12}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\beta_{13}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{3\beta_{34}K_{\text{sp,PbS}}^2}{[\text{H}^+]^4[\text{S}^{2-}]^2} + \frac{4\beta_{44}K_{\text{sp,PbS}}^3}{[\text{H}^+]^4[\text{S}^{2-}]^3} + \frac{6\beta_{68}K_{\text{sp,PbS}}^5}{[\text{H}^+]^8[\text{S}^{2-}]^5} + \frac{2\beta_{21}K_{\text{sp,PbS}}}{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]} + \beta_1[\text{Cit}^{3-}] + \beta_{1,2}[\text{Cit}^{3-}]^2 + \beta'_1 \frac{K_w[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{H}^+]} \right\}. \quad (6)$$

Рассчитанные по уравнению (6) границы осаждения PbS при разных концентрациях N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS показаны на рис. 4. Из сравнения положения границы образования гидроксида свинца (линия при [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS] = 0) и границ образования сульфида следует, что гидроксид, образующийся при pH ≥ 11.1, неизбежно превратится в сульфид PbS, так как равновесная концентрация свинца над осадком Pb(OH)<sub>2</sub> гораздо выше, чем над сульфидом. Например, при pH = 12 концентрация свинца над осадком Pb(OH)<sub>2</sub> равна 0.132 М, а над осадком PbS - всего лишь 1.3·10<sup>-7</sup> М (при [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS] = 0.025 М) или 6.5·10<sup>-8</sup> М (при [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS] = 0.1 М).

Результаты расчетов позволили обоснованно выбрать pH-область и концентрации компонентов системы “Pb<sup>2+</sup> - Cit<sup>3-</sup> - OH<sup>-</sup> - N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS - H<sub>2</sub>O”, необходимые для синтеза порошков и пленок сульфида свинца. Учет многоядерных гидроксокомплексов показал, что образование гидроксида свинца, необходимого для последующего осаждения сульфидной пленки, в системе “Pb<sup>2+</sup> - OH<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O” происходит при pH > 9, а добавление цитрата натрия Na<sub>3</sub>Cit смещает границу гетерогенной области в область больших значений pH – до 11-12. Поэтому реакцию осаждения проводили в водных щелочных растворах системы Pb(OAc)<sub>2</sub>-Na<sub>3</sub>Cit-NaOH-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS при pH = 12. Как видно из результатов расчета (рис. 4), введение комплексообразующего агента Na<sub>3</sub>Cit в количестве 0.025 М уже позволяет создать протяженную область образования гидрофобного золя PbS, но дальнейшее увеличение концентрации Na<sub>3</sub>Cit от 0.025 до 0.10 М слабо влияет на положение границы этой области. Поэтому с учетом результатов расчета начальные концентрации Na<sub>3</sub>Cit и (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS выбраны равными 0.025 моль·л<sup>-1</sup>. Для создания щелочной среды с pH = 12 достаточна концентрация NaOH в растворе, равная ~0.016 моль·л<sup>-1</sup>. Концентрация ацетата свинца, достаточная для осаждения пленки PbS, составляла 0.005 моль·л<sup>-1</sup>.

Рис. 4. Области образования сульфида свинца PbS в виде золя и пленки при осаждении из водных растворов  $N_2H_4CS$  разной концентрации при содержании цитрата натрия 0.025 М и температуре  $T = 298$  К



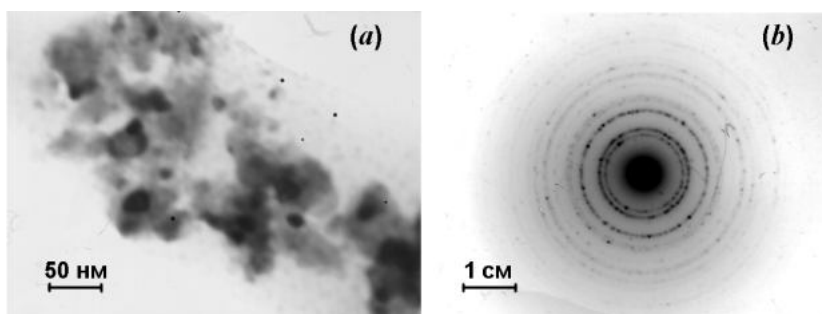
Для синтеза полупроводниковых наночастиц PbS непосредственно в водном растворе использовали метод химической конденсации с применением реакции между растворами ацетата свинца  $Pb(AsO)_2$  и сульфида натрия  $Na_2S$



Исходные концентрации водных растворов  $Pb(AsO)_2$  и  $Na_2S$  меняли в пределах 0.0025-0.25 М, величина pH растворов при синтезе наночастиц PbS составляла от 4.75 до 6.25. В области начальных концентраций  $0.005 \text{ M} \leq [Pb(AsO)_2] = [Na_2S] < 0.025 \text{ M}$  получены порошкообразные осадки наночастиц PbS размером 20 нм и менее, не содержащие других твердых фаз. В зависимости от исходных концентраций реагентов средний размер  $\langle D \rangle$  наночастиц PbS, найденный дифракционным методом, составлял от 15 до 20 нм. Наночастицы наименьшего размера ~10 нм получили при концентрациях растворов  $Pb(AsO)_2$  и  $Na_2S$ , равных 0.05 М, с добавлением раствора трилона Б с концентрацией 0.05 М.

На рис. 5 показаны полученные методом просвечивающей электронной микроскопии микрофотография наночастиц порошка PbS и соответствующая им картина микродифракции. Размер наночастиц PbS в порошке равен 8-12 нм, что согласуется с данными дифракционного метода. Взаимное положение колец на микродифракционной картине соответствует кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуре типа B1, период решетки  $a_{B1}$  наночастиц PbS равен  $0.5945 \pm 0.0005$  нм. Результаты электронной микроскопии по структуре и размеру наночастиц порошков PbS хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракции.

Рис.5. Электронная микроскопия наночастиц PbS: (a) увеличение 200 000, видны отдельные наночастицы размером 8-12 нм и их агрегаты; (b) микродифракция на наночастицах кубического (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) сульфида PbS



В целом предложенная методика расчета позволяет прогнозировать образование твердых фаз гидроксида и сульфида свинца в растворе и обоснованно выбирать составы реакционных смесей для осаждения сульфида свинца в виде золя или пленки. Прямым взаимодействием ионов свинца  $Pb^{2+}$  и сульфид-ионов  $S^{2-}$  в водном растворе удалось получить нанопорошки сульфида свинца со средним размером частиц от 10 до 20 нм.

В четвертой главе обсуждаются результаты микроскопических исследований микро- и наноструктуры синтезированных порошков и пленок сульфида свинца, а также результаты рентгеновского изучения кристаллической структуры нанокристаллических порошков и пленок кубического сульфида свинца.

Толщина пленок, полученных химическим осаждением, составляла от  $70 \pm 10$  нм при времени осаждения 60 мин до  $100 \pm 10$  нм при времени осаждения 120 мин и росла при дальнейшем увеличении времени осаждения, причем рост времени осаждения снижал адгезию между пленкой и подложкой. Микрофотографии химически осажденных пленок сульфида свинца, полученные на оптическом поляризационном микроскопе Leica DM 2500M при увеличении 100 раз и на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta-200 при увеличении 100 000 раз показаны на рис. 6. Видно, что пленка PbS - поликристаллическая и состоит из отдельных частиц. По данным рентгеновской дифракции размер частиц  $70 \pm 20$  нм, по данным электронной микроскопии частицы имеют размер  $100 \pm 20$  нм. Некоторые частицы объединены в слабосвязанные агломераты размером до 500 нм. В пленках толщиной  $\geq 200$  нм наночастицы располагаются на подложке в несколько слоёв.

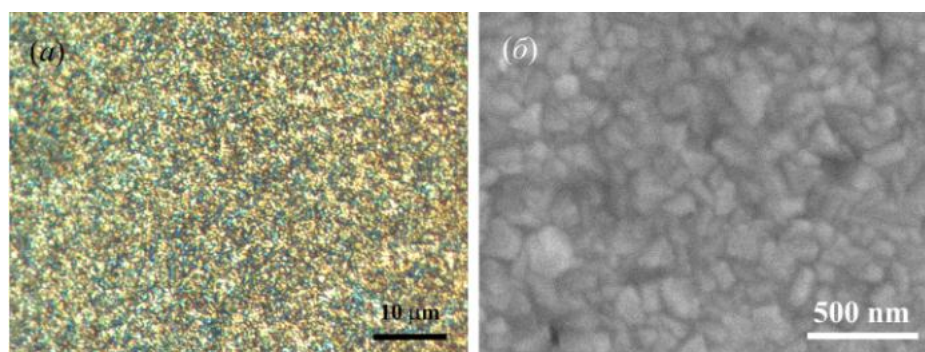


Рис. 6. Микрофотографии пленки сульфида свинца, осажденной из раствора на нижнюю сторону стеклянной подложки: (а) оптическая микроскопия, увеличение 100 раз; (б) сканирующая электронная микроскопия, увеличение 100000 раз

Пленки, полученные методом вакуумного испарения и конденсации нанопорошка PbS, содержали точечные включения металлического свинца. Толщина этих пленок составляет от 120 до 250 нм; по микроскопическим данным частицы имеют форму пластинок с линейным размером в плоскости пленки  $\sim 500$  нм. Достаточно большой размер частиц согласуется с отсутствием уширения отражений на рентгенограммах этих пленок.

Электронная микроскопия подтверждает вывод о сильной агломерации не только тонких пленок, но и нанопорошков сульфида свинца (рис. 7). После смешения стехиометрических количеств водных растворов ацетата свинца и сульфида натрия из раствора выпадает твердая фаза PbS с размером частиц от 10 до 20 нм, которые коагулируют, образуют рыхлые агломераты неправильной формы размером 100-200 нм (рис. 7а) и оседают на дно реакционного сосуда. Отжиг нанопорошков в вакууме при минимальной температуре 430 К приводит к росту размеров и плотности агломератов (рис. 7б). Повышение температуры отжига до 930 К сопровождается дальнейшим укрупнением частиц порошка.

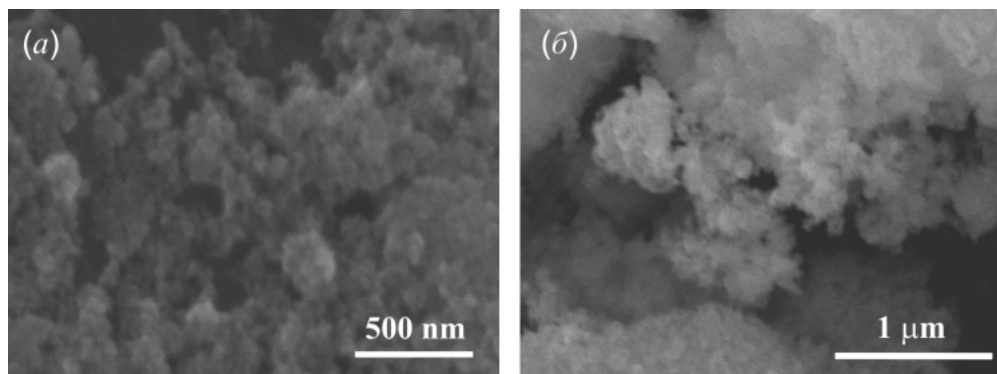


Рис. 7. Микрофотографии нанокристаллического порошка сульфида свинца PbS: (а) синтезированный нано порошок, (б) нанопорошок, отожженный в вакууме при 430 К

Размер областей когерентного рассеяния, принимаемый как средний размер наночастиц в пленках и порошках сульфида свинца, определяли по величине уширения

$\beta(2\theta) = \sqrt{(\text{FWHM}_{\text{exp}})^2 - (\text{FWHM}_{\text{R}})^2}$  дифракционных отражений:

$$\langle D \rangle = K_{hkl} \lambda (\cos \theta \cdot \beta(2\theta)) \quad (8)$$

где  $\text{FWHM}_{\text{exp}}(2\theta)$  - полная ширина дифракционного отражения на половине его высоты,  $\text{FWHM}_{\text{R}}(2\theta)$  - инструментальная функция разрешения дифрактометра, определенная в специальном дифракционном эксперименте на стандартном образце гексаборида лантана  $\text{LaB}_6$  (NIST Standard Reference Powder 660a). Уширение рефлексов может быть вызвано малым размером зерен и деформационными искажениями кристаллической решетки, поэтому для разделения размерного и деформационного вкладов в уширение применяли метод Вильямсона-Холла (Williamson G.K., Hall W.H. Act. Metal. 1953. V.1. No 1. P.22-31).

На рис. 8 показаны рентгенограммы нанопленок PbS после 45 и 60 минут осаждения, снятые с верхней стороны подложки. Все дифракционные отражения сильно уширены, величина уширения  $\text{FWHM}_{\text{exp}}$  рассчитана с точностью  $\pm 0.005$ , погрешность определения среднего размера частиц составляет  $\pm 20$  нм. Согласно оценке в нанокристаллических пленках PbS средний размер частиц при времени осаждения 80 и 120 мин равен  $70 \pm 20$  и  $150 \pm 20$  нм, соответственно, величина микронапряжений  $\varepsilon$  составляет  $0.20 \pm 0.05$  %.

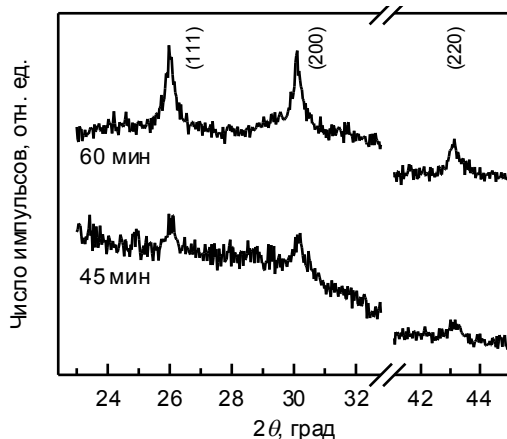


Рис. 8. Рентгенограммы нанопленок сульфида свинца, снятые с верхней стороны подложки после 45 и 60 мин осаждения. Излучение  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$

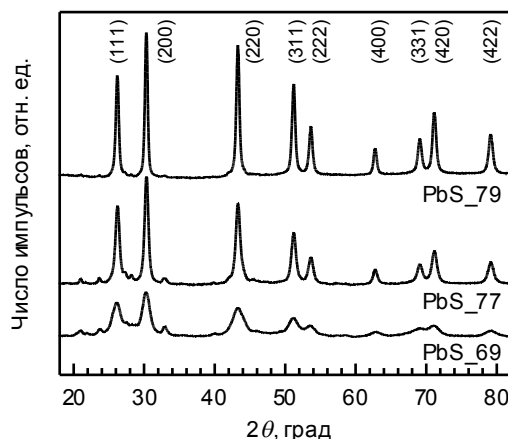


Рис. 9. Рентгенограммы нанокристаллических порошков PbS. Излучение  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$

Типичные рентгенограммы нанопорошков PbS показаны на рис. 9. Средний размер зерен  $\langle D \rangle$  в порошках PbS\_69, PbS\_77 и PbS\_79, найденный методом Вильямсона-Холла (рис. 10), равен  $9 \pm 2$ ,  $15 \pm 3$  и  $20 \pm 3$  нм, соответственно. Микродеформация  $\varepsilon$  нанопорошка PbS\_69 равна 0.4 %, в порошках PbS\_77 и PbS\_79 микронапряжения фактически отсутствуют.

Кристаллическую структуру порошков PbS, полученных химическим осаждением, изучали непосредственно после синтеза и после 2-часового отжига при температуре 900 К в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления  $10^{-4}$  Па. Типичные рентгенограммы синтезированного и отожженного порошков показаны на рис. 11. Дифракционные отражения исходного порошка сильно уширены вследствие малого размера частиц, а на рентгенограмме отожженного порошка уширение практически отсутствует. Уточнение структуры показало, что исходный нанокристаллический и отожженный порошки PbS содержат одну кубическую сульфидную фазу со структурой B1, что подтверждается малой величиной фактора Ритвелда  $R_I$  (0.019 для исходного нанопорошка и 0.024 для отожженного порошка). Таким образом, все исследованные в данной работе нанопорошки сульфида свинца имеют одну и ту же кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуру B1.

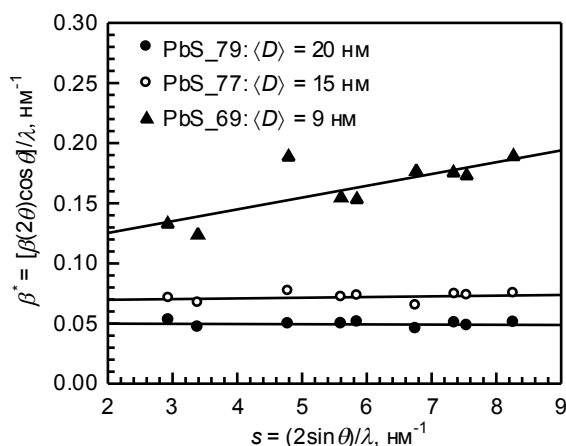


Рис.10. Зависимости приведенного уширения  $\beta^*(2\theta) \equiv [\beta(2\theta)\cos\theta]/\lambda$  дифракционных отражений от величины вектора рассеяния  $s = (2\sin\theta)/\lambda$  для нанопорошков PbS\_69, PbS\_77 и PbS\_79. Линейная аппроксимация зависимостей  $\beta^*(s)$  показана сплошными линиями

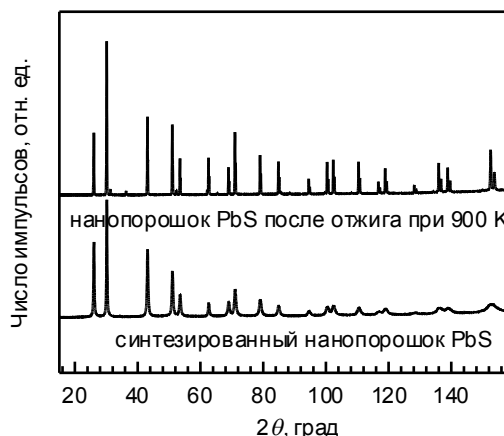


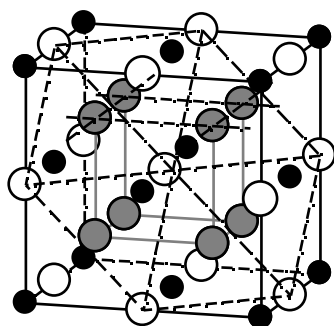
Рис. 11. Рентгенограммы синтезированного нанокристаллического порошка PbS и того же порошка после отжига при 900 К в течение 2 час. Порошки содержат только кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) фазу со структурой  $B1$ . Излучение  $CuK\alpha_{1,2}$

Сведения о кристаллической структуре пленок сульфида свинца неоднозначны. Обычно полагают, что пленки PbS имеют такую же кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуру типа  $B1$ , как и порошки PbS. Однако авторы работы (Qadri S.B., Singh A., Yousuf M. Thin Solid Films. 2003. V.431-432. P.506-510) на основе экспериментальных данных по изменению интенсивности дифракционных отражений пленки PbS при увеличении температуры предположили, что при 375 К в пленке PbS происходит фазовый переход из структуры типа  $B1$  в кубическую (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) структуру типа  $B3$ .

Структуры  $B1$  и  $B3$  являются кубическими и в дифракционном эксперименте дают один и тот же набор отражений, поэтому при одинаковом периоде решетки выявить наличие той или иной структуры или двух сразу можно лишь количественным анализом соотношения интенсивностей отражений. Поэтому для определения кристаллической структуры тонких пленок PbS провели дополнительный анализ экспериментальных интенсивностей дифракционных отражений. При анализе использовали три модели: кубические структуры  $B1$ ,  $B3$  и промежуточная модель, в которой относительное количество PbS со структурой  $B1$  равно  $y$ , а относительное количество PbS со структурой  $B3$  равно  $(1 - y)$ .

Описание экспериментальных рентгенограмм в приближении двухфазной пленки дало величину  $y = 0.90 \pm 0.02$  и лучшую сходимость ( $R_{I(B1+B3)} = 0.04$ ), чем описание в приближении того, что пленка содержит только фазу со структурой  $B1$  или  $B3$  ( $R_{I(B1)} = 0.05$  и  $R_{I(B3)} = 0.12$ , соответственно). Обработка дифракционных данных в двухфазной модели пленки показала, что периоды фаз со структурами  $B1$  и  $B3$  абсолютно одинаковы. С физической точки зрения это означает, что пленка PbS однофазна, но ее структура отличается от структур типа  $B1$  и  $B3$ , хотя и сходна с ними.

Равновесной структурой крупнозернистого сульфида свинца является кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структура  $B1$ , которая является основной фазой пленки PbS в двухфазной модели. Поэтому можно считать, что реальная структура пленки PbS тоже относится к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ , но атомы серы в ней размещаются не только в октаэдрических междуузлиях (в позициях  $4(b)$ ), но и в тетраэдрических междуузлиях (в позициях  $8(c)$ ), что соответствует структурному типу  $D0_3$  (рис. 12).



● 4(a) Pb ○ 4(b) S ● 8(c) S

Рис. 12. Распределение атомов Pb и S в кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуре типа  $D0_3$  нанопленки PbS: (●) позиции 4(a) атомов Pb; (○) октаэдрические позиции 4(b) и (●) тетраэдрические позиции 8(c), статистически с вероятностями  $y$  и  $(1-y)/2$  занятые атомами S. Пунктиром показаны неметаллическая квадратная (002) и гексагональная (111) плоскости, проходящие через узлы 8(c) и 4(b), соответственно. В квадратной (пл. гр.  $p4mm$ ) и гексагональной (пл. гр.  $p6mm$ ) плоских решетках атомы серы S и вакантные узлы □ образуют раствор замещения  $A_y□_{1-y}$  ( $A \equiv S$ )

На рис. 13 как пример показаны экспериментальная рентгенограмма пленки PbS и теоретические (сплошная линия) рентгенограммы, рассчитанные для кубических (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структур  $D0_3$ , B1 и B3. В нижней части рисунков приведены разности ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Наилучшая сходимость соответствует структуре  $D0_3$ .

Анализ дифракционных данных синтезированной нанопленки PbS и той же нанопленки после отжига при 293-423 К и проведенные расчеты показали, что степени заполнения атомами S позиций 4(b) и 8(c) в пленке равны ~0.84 и ~0.08, соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структура типа  $D0_3$  наноструктурированной пленки

$PbS \equiv PbS_{0.84}^{4(b)}S_{0.16}^{8(c)}$  при температуре 293 К:  $a = 0.59395$  нм

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
		$x/a$	$y/b$	$z/c$	
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

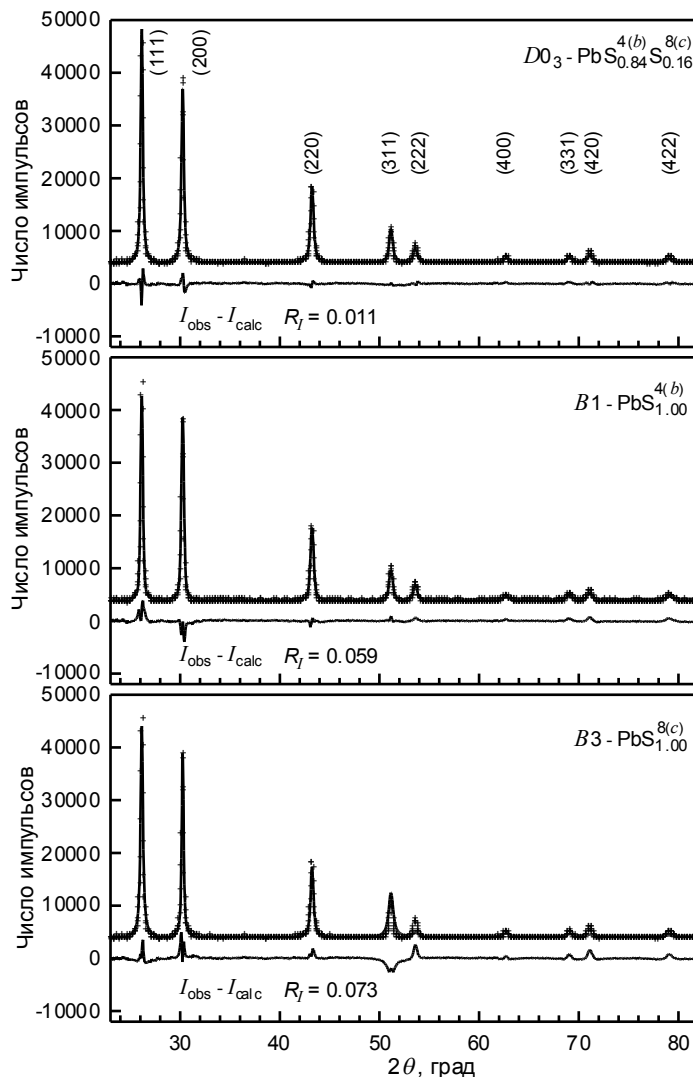


Рис. 13. Экспериментальная (+) рентгенограмма пленки PbS и теоретические (сплошная линия) рентгенограммы, рассчитанные для кубических (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структур  $D0_3$ , B1 и B3. В нижней части рисунков приведены разности ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Наилучшая сходимость соответствует структуре  $D0_3$

Таким образом, в решетке PbS реализуется нестехиометрическое перераспределение атомов S по позициям 4(b) и 8(c). Новая кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структура, обнаруженная в нанопленках сульфида свинца, относится к структурному типу  $D0_3$ . С учетом структуры формулу сульфида свинца в нанопленке можно записать как  $PbS_{0.84}^{4(b)}S_{0.16}^{8(c)}$  или, в общем виде, как  $PbS_y^{4(b)}S_{1-y}^{8(c)}$ .

В кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуре сульфида PbS радиусы окта- и тетраэдрического междуузлий равны  $r_{octa} = a/2 - r_{Pb^{2+}}$  и  $r_{tetra} = a\sqrt{3}/4 - r_{Pb^{2+}}$ , соответственно. Период  $a$  решетки пленки PbS<sub>8</sub> равен 0.5940 нм, радиусы ионов  $Pb^{2+}$  и  $S^{2-}$  равны 0.121 и 0.184 нм. С учетом этого радиусы окта- и тетраэдрического междуузлий равны ~0.176 и ~0.136 нм. Поскольку  $r_{S^{2-}} > r_{tetra}$ , то размещение иона  $S^{2-}$  в тетрамеждуузлии будет приводить к локальным смещениям ближайших атомов Pb, что и наблюдается экспериментально: величина микронапряжений  $\varepsilon$  в пленках составляет 0.20-0.30 % при всех температурах отжига до 423 К. Кроме того, из-за размещения части ионов  $S^{2-}$  в тетрамеждуузлиях период решетки нанопленки PbS должен быть немного больше периода решетки сульфида свинца со структурой B1. Действительно, период  $a = 0.59395$  нм кубической нанопленки PbS больше, чем период  $a_{B1} = 0.59330$  нм элементарной ячейки нанопорошка PbS со структурой B1 или период  $a_{B1} = 0.59315$  нм того же порошка после отжига при 900 К.

Заполнение атомами S позиций 4(b) и 8(c) с вероятностями ~0.84 и ~0.08 означает, что примерно из каждых двенадцати октамеждуузлий 10 заняты атомами S, а два – пустые. В кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуре число тетраэдрических междуузлий в два раза больше числа октамеждуузлий. Поэтому на 12 октамеждуузлий приходится 24 тетрамеждуузлия, из них два заняты атомами S, остальные вакантны. Отсутствие сверхструктурных отражений означает, что размещение атомов S на позициях каждого типа является неупорядоченным, статистическим.

В соответствии с этим на рис. 14 показана модель кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуры типа  $D0_3$  пленки PbS. Как видно из рис. 14, при заполнении ионом серы тетраэдрического междуузлия по меньшей мере одно из соседних октамеждуузлий является пустым (отмечено знаком  $\times$ ), то есть в кристаллической решетке обсуждаемой кубической фазы имеется некоторый локальный ближний порядок.

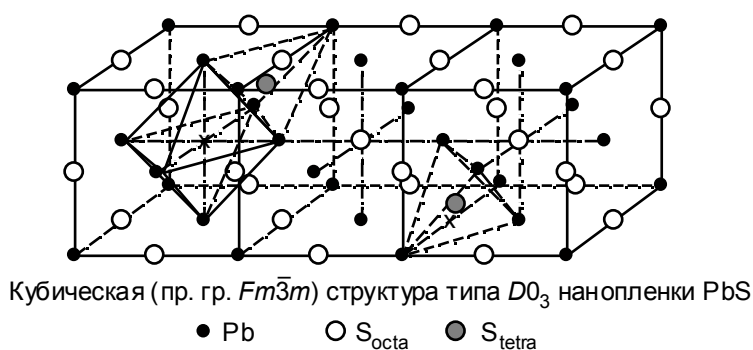


Рис. 14. Модель кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуры типа  $D0_3$  нанопленки PbS со статистическим размещением атомов серы S в октаэдрических 4(b) и тетраэдрических 8(c) междуузлиях. ( $\times$ ) - вакантные октаэдрические позиции 4(b). Размещение части атомов S в тетраэдрических междуузлиях ведёт к некоторому росту периода решетки в сравнении с периодом  $a_{B1}$  сульфида PbS со структурой B1 и появлению микронапряжений

При осаждении PbS на поверхности подложки могут формироваться пленки с разной ориентацией. Для кубической структуры типа  $D0_3$  наиболее вероятно образование нанопленок PbS, соответствующих плоскостям (002) и (111) или эквивалентных им. Как показано на рис. 12, в плоскостях (002) узлы 8(c) неметаллической подрешетки образуют



плоскую квадратную (пл. гр.  $p4mm$ ) решетку, а в плоскости (111) узлы  $4(b)$  неметаллической подрешетки образуют плоскую гексагональную (пл. гр.  $p6mm$ ) решетку. В кристаллической структуре нанопленок PbS атомы S заполняют узлы  $4(b)$  и  $8(c)$  неметаллической подрешетки с вероятностями 0.84 и 0.08, соответственно (см. табл. 1). Таким образом, в неметаллических плоскостях (002) и (111) сульфида свинца часть узлов занята атомами S, а остальные узлы вакантны. Это значит, что в квадратной и гексагональной решетках атомы серы S и вакантные узлы  $\square$  образуют раствор замещения  $A_y\square_{1-y}$  ( $A \equiv S$ ). В связи с этим для квадратной и гексагональной решеток было проведено моделирование ближнего порядка в неупорядоченном твердом растворе  $A_y\square_{1-y}$ .

Ближний порядок описывает распределение атомов вокруг некоторого узла решетки и, в частности, определяет, каковы двухчастичные корреляции в той или иной координационной сфере (КС). Ближний порядок характеризуется параметрами ближнего порядка  $\alpha_j$  и параметрами корреляции  $\varepsilon_j$  в  $j$ -й КС. В реальных кристаллах взаимодействие ближайших соседей приводит к корреляциям в первой и в более удаленных КС.

Моделирование показало, что корреляции, имеющиеся в первой КС твердых растворов  $A_y\square_{1-y}$  с квадратной или гексагональной решетками, распространяются, постепенно затухая, до 9-й КС, т. е. на расстояние не менее  $4a_{\text{quadr}}$  или  $4a_{\text{hex}}$ , где  $a_{\text{quadr}}$ ,  $a_{\text{hex}}$  - периоды этих решеток. Для сульфида свинца  $a_{\text{quadr}} = a_{\text{cub}}/2$  и  $a_{\text{hex}} = (\sqrt{2}/2)a_{\text{cub}}$ , где  $a_{\text{cub}}$  - период решетки сульфида свинца со структурой  $D0_3$ . В случае ближнего упорядочения параметры корреляции  $\varepsilon_j$  осциллируют, меняя знак и асимптотически приближаясь к нулю по абсолютной величине: когда  $\varepsilon_{AA}(R_1) \equiv \varepsilon_1 < 0$ , то  $|\varepsilon_j| \rightarrow 0$  при  $j \rightarrow \infty$ . При ближнем расслоении, когда  $\varepsilon_{AA}(R_1) \equiv \varepsilon_1 > 0$ , параметры корреляции  $\varepsilon_j$  положительны во всех КС и с увеличением радиуса КС уменьшаются, приближаясь к нулю. Из сопоставления экспериментальных дифракционных данных по структуре пленок (отсутствие сверхструктурных отражений и диффузного рассеяния в малых углах) с результатами моделирования ближнего порядка следует, что корреляции в подрешетке серы пленок PbS малы и параметр корреляции  $\varepsilon_1$  по абсолютной величине не превышает  $\sim 0.02$ . С учетом точности эксперимента такими малыми корреляциями можно пренебречь и полагать, что распределение атомов серы и вакансий в пленках сульфида свинца со структурой  $D0_3$  является неупорядоченным.

Пятая глава посвящена обсуждению оптических свойств пленок PbS, термической стабильности и стойкости к окислению нанопорошков и нанопленок сульфида свинца.

Оптические свойства пленок и порошков сульфида свинца измеряли в диапазоне длин волн 200-3270 нм. Поскольку пленки были нанесены на стеклянную подложку, то для учета влияния подложки использовали такое же стекло, а для пленок, полученных в вакууме - аморфный кварц. Пропускание пленок непосредственно зависит от толщины, которая при прочих равных условиях определяется продолжительностью осаждения.

При времени осаждения до 30 мин пленка настолько тонка, что не влияет на собственное пропускание стекла до длины волны 2700 нм. При большем времени осаждения толщина пленок растёт и на малых длинах волн наблюдается постепенное снижение пропускания, пропорциональное толщине пленки. При времени осаждения пленки 80 минут наблюдается полное поглощение в видимом и ближнем ИК диапазонах и малое ( $\sim 15\%$ ) пропускание в диапазоне длин волн более 1000 нм, характерное для PbS.

При длине волны более 2700 нм и времени осаждения 10-30 мин наблюдается просветление стекла. Максимальное просветление достигает 20% от пропускания стекла и наблюдается при времени осаждения пленки 30 мин (рис. 15). Рост длительности осаждения ведёт к снижению просветления.

Для изучения изменения оптических свойств PbS не только от времени осаждения, но и от температуры нанокристаллическую пленку, осажденную в течение 80 мин, отжигали на воздухе. Спектры пропускания стеклянной подложки, исходной пленки PbS и той же пленки после 5-часового отжига при разных температурах показаны на рис. 16.

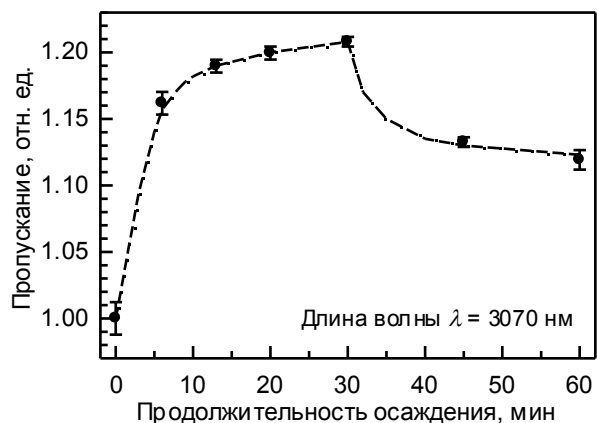


Рис. 15. Зависимость пропускания пленки PbS при длине волны излучения 3070 нм от длительности осаждения. Пропускание стеклянной подложки принято за 100 %

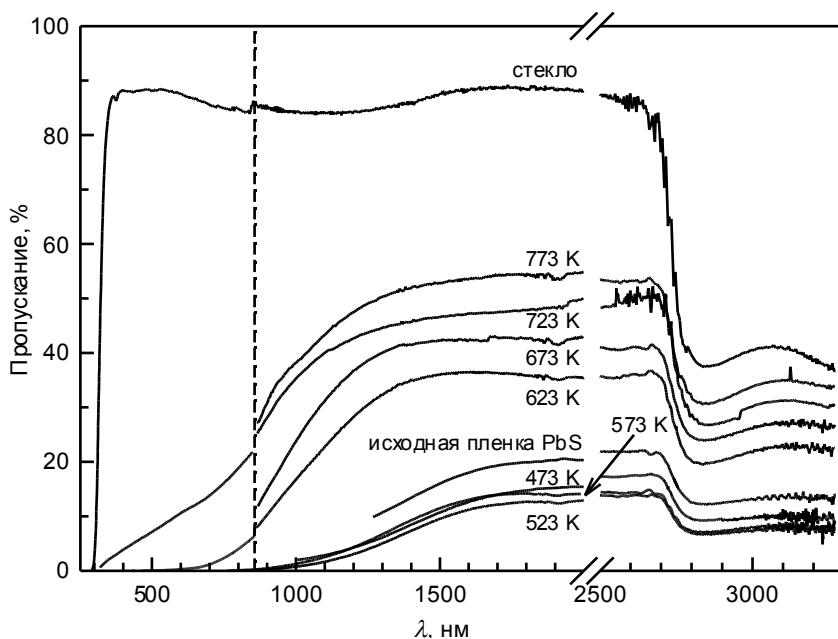


Рис. 16. Спектры пропускания стеклянной подложки и пленок PbS после их отжига при разных температурах. Вертикальным пунктиром отмечена длина волны, на которой происходит смена детектора

Отжиг при 473 и 523 K ведёт к снижению пропускания на ~10% в широком интервале длин волн. По рентгеновским данным, средний размер частиц в пленке PbS после

отжига при этих температурах растёт с 70 до 80 нм. Дальнейший рост температуры отжига до 573 K ведёт к слабому, на 1-2%, увеличению пропускания. После отжига при 623 K сульфидная пленка частично окисляется, на поверхности образуется оксидно-сульфатная  $PbO \cdot PbSO_4$  фаза и оптическое пропускание пленки постепенно растёт вплоть до 773 K, так как оксидно-сульфатная фаза более прозрачна на малых длинах волн, чем PbS.

Зависимость ширины запрещенной зоны сульфидных нанопленок от размера наночастиц PbS определяли, используя оптические спектры пропускания пленки PbS\_8, полученной химическим осаждением, и той же пленки после отжига при 473 и 523 K. Средний размер наночастиц в синтезированной пленке 70 нм, а после отжига 80 нм; толщина  $H$  исходной и отожженных пленок  $120 \pm 20$  нм. Кроме того, ширину запрещенной зоны определяли на пленках, синтезированных в тех же условиях, что и PbS\_8, но без добавления цитрата натрия: в одном случае осаждение вели с перемешиванием раствора (пленка PbS-2), а во втором случае - без перемешивания (пленка PbS-3). Толщина этих пленок  $200 \pm 20$  и  $300 \pm 20$  нм. По данным электронной микроскопии, более половины частиц пленок PbS-2 и PbS-3 имеют размер 60 нм и менее, средний размер частиц в них  $50 \pm 10$  и  $40 \pm 10$  нм. Ширину запрещенной зоны определяли также на пленке PbS-4, образующейся на поверхности трилон-содержащего водного раствора ацетата свинца при его взаимодействии с газообразным сероводородом  $H_2S$ ; полученную пленку переносили на стеклянную подложку. Средний размер наночастиц и толщина пленки PbS-4 равны  $60 \pm 10$  нм и  $400 \pm 20$  нм.

Для определения ширины запрещенной зоны более информативна часть оптических спектров, где наблюдается заметное изменение пропускания в зависимости от длины

волны, т. е. коротковолновые участки от 700-800 до 1600 нм (см. рис. 16), соответствующие энергии фотонов от 1.8 до 0.7 эВ. Для количественной оценки величины  $E_g$  от спектров пропускания переходили к спектрам поглощения. Оптическая плотность  $A = -\lg T$ , где  $T = I/I_0$  – пропускание (отношение интенсивностей прошедшего  $I$  и падающего  $I_0$  световых потоков). Коэффициент поглощения (абсорбции)  $\sigma$  есть оптическая плотность, отнесенная к слою материала толщиной 1 см, и равен  $\sigma = (-\lg T)/H$  [см<sup>-1</sup>], где  $H$  – толщина в см.

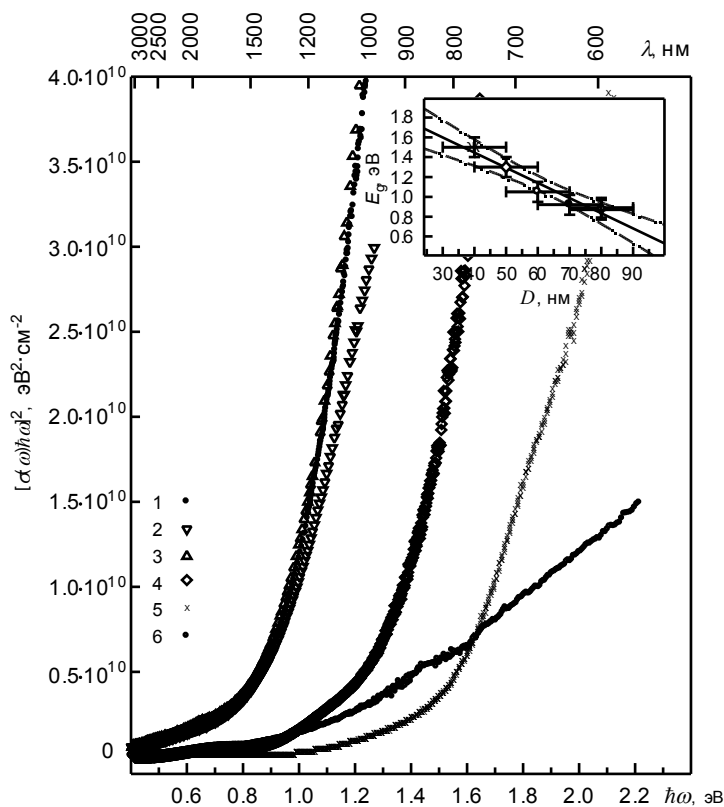
Полосу поглощения в первом приближении описывают уравнением  $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^2 = B^2(\hbar\omega - E_g)$ , где  $\omega = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  – частота и длина волны падающего света,  $\hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda$  – энергия фотонов,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $B$  – нормирующий коэффициент. Построенные таким образом спектры поглощения показаны на рис. 17.

В идеальном случае экспериментальные точки в координатах  $\hbar\omega \leftrightarrow [\alpha(\omega)\hbar\omega]^2$  должны образовать прямую линию с наклоном  $B^2$ ; при  $\alpha(\omega)\hbar\omega = 0$  эта линия пересекает ось  $\hbar\omega$  в точке  $\hbar\omega = E_g$ . В реальном эксперименте из-за размытия полосы поглощения зависимость  $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^2 = f(\hbar\omega)$  вблизи края полосы нелинейна. Поэтому ширину  $E_g$  запрещенной зоны находили количественной минимизацией экспериментальных зависимостей коэффициента  $\alpha(\omega)$  в области  $\lambda$  от 600-800 до 1200-1400 нм функцией  $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^2 = B^2(\hbar\omega - E_g)$ .

Как видно из рис. 17, максимальная величина  $E_g = 1.50$  эВ наблюдается на пленке PbS-3 со средним размером наночастиц 40 нм. В пленках PbS-2 и PbS-4 со средним размером частиц 50 и 60 нм ширина запрещенной зоны 1.30 и 1.05 эВ, для синтезированной пленки PbS\_8 она равна 0.92 эВ, а  $E_g$  той же пленки после отжига при 473 и 523 К составляет 0.87 и 0.89 эВ, соответственно. Таким образом, при уменьшении наночастиц имеется тенденция к росту ширины запрещенной зоны  $E_g$  (рис. 17, вставка). Для монокристаллического сульфида свинца и поликристаллических крупнозернистых пленок PbS ширина запрещенной зоны  $E_g$  равна 0.41-0.42 эВ. Это позволяет считать, что на изученных нанопленках сульфида свинца наблюдается смещение полосы оптического поглощения.

Рис. 17. Спектры поглощения пленок PbS, построенные в энергетической шкале, и оценка ширины запрещенной зоны: 1 - синтезированная пленка PbS\_8; 2 и 3 - пленка PbS\_8, отожженная при 473 и 523 К; 4, 5 и 6 - пленки PbS-2, PbS-3 и PbS-4, соответственно. На вставке показано изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  в зависимости от среднего размера  $D$  наночастиц в пленках PbS

Согласно работе (Эфрос Ал. Л., Эфрос А.Л. ФТП. 1982. Т.16. № 7. С.1209-1214) и другим теоретическим исследованиям, для монодисперсных по размеру полупроводниковых наночастиц зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса  $R = D/2$  частиц в пренебрежении кулоновским взаимодействием описывается как



$$E_g = E_b + n^2 \pi^2 \hbar^2 / (2\mu_{ex} R^2), \quad (9)$$

где  $E_b$  - ширина запрещенной зоны крупнозернистого (bulk) кристалла,  $\mu_{ex}$  - масса экситона,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Слагаемое  $n^2 \pi^2 \hbar^2 / (2\mu_{ex} R^2)$  представляет собой кинетическую энергию экситона и обратно пропорционально квадрату радиуса частицы. Из формулы (10) следует, что уменьшение размера частиц должно сопровождаться ростом эффективной ширины запрещенной зоны. Именно этот эффект экспериментально обнаружен в полученных химическим осаждением нанокристаллических пленках сульфида свинца.

Устойчивость нанопленок и нанопорошков PbS к окислению на воздухе изучали в интервалах температур 473-773 и 423-623 К, соответственно. Отжиг нанопленок при 473-573 К привел к некоторому сужению дифракционных отражений на рентгенограммах из-за небольшого роста среднего размера наночастиц PbS от 70 до 90 нм. Окисления пленок PbS вплоть до 573 К не обнаружено. После отжига при 623 К сульфидная пленка частично окисляется и образуется поверхностная оксидно-сульфатная фаза PbO·PbSO<sub>4</sub>, толщина пленки растет до 420 нм. Размер частиц поверхностной фазы PbO·PbSO<sub>4</sub>, по дифракционным данным, равен ~12 нм и не меняется при повышении температуры вплоть до 773 К. С ростом температуры отжига содержание оксидно-сульфатной фазы увеличивается, достигая ~90% при 773 К, других продуктов окисления в пленке не появляется. Таким образом, нанопленка сульфида свинца является стабильной на воздухе до температуры 573 К.

Термическую стабильность нанопорошков PbS на воздухе изучали на образцах с разным размером частиц. Судя по рентгенограммам исходных нанопорошков PbS и тех же порошков после отжига на воздухе при 423-623 К, небольшое повышение температуры отжига до 423 К приводит к началу реакции между сульфидом PbS и кислородом O<sub>2</sub> и к появлению рентгеновских отражений кислородсодержащей фазы PbSO<sub>3</sub>. Порошки PbS, имеющие более крупный средний размер наночастиц, имеют более высокую температуру начала окисления. При дальнейшем росте температуры отжига от 423 К на рентгенограммах появляются дифракционные отражения фаз PbSO<sub>4</sub> и PbO·PbSO<sub>4</sub>. Уширение дифракционных отражений сохраняется почти неизменным, из чего следует, что PbS в диапазоне температур 473-523 К остается в наноструктурированном состоянии. Схема взаимодействия нанопорошка PbS с кислородом с указанием фаз в разных температурных интервалах представлена на рис. 18. Нанопорошки PbS более химически активны по отношению к кислороду воздуха, чем изученные нанопленки PbS.

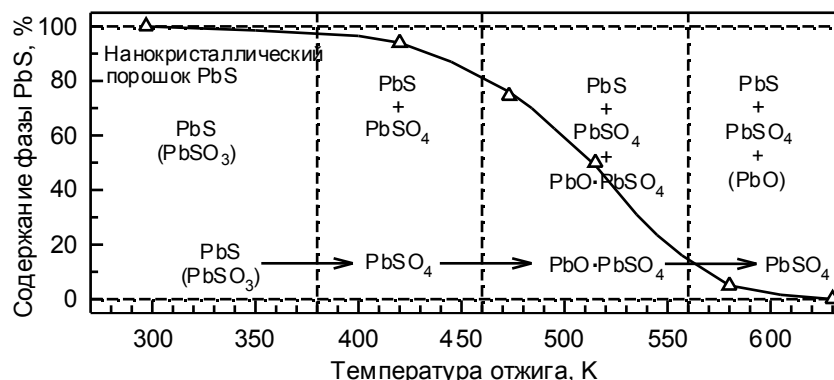


Рис. 18. Изменение фазового состава нанопорошка PbS в зависимости от температуры отжига на воздухе. Вертикальные пунктиры соответствуют условным температурам перехода от одной фазы к другой

Для изучения термической стабильности размера наночастиц PbS нанопорошки отжигали в вакууме  $1 \cdot 10^{-3}$  Па при температуре от 433 до 930 К с шагом 50 К. Отжиг до температуры 700 К приводит к незначительному росту наночастиц и отжигу микронапряжений, что позволяет считать этот диапазон температур областью термической стабиль-

ности наносостояния сульфида свинца. Диапазон температур от 700 до 800 К, в котором размер частиц увеличивается в 5-10 раз, соответствует температуре собирательной рекристаллизации нанопорошка PbS. Температура 700 К равна половине температуры плавления крупнокристаллического PbS. По литературным данным (см., например: Gertsman V.Y., Birringer R., Valiev R.Z., Gleiter H. Scr. Met. Mat. 1994. V.30. No 2. P.229-234) в нанокристаллических материалах собирательная рекристаллизация начинается при меньшей температуре  $T_{\text{рекр}} \approx (0.30-0.35)T_{\text{плавл}}$ . Таким образом, полученные нанопорошки PbS имеют повышенную относительную температуру рекристаллизации  $T_{\text{рекр}} \approx 0.5T_{\text{плавл}}$ , т. е. отличаются большей термической стабильностью, чем многие другие наноматериалы.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые с учетом многоядерных гидроксокомплексов свинца проанализированы ионные равновесия в системах “ $\text{Pb}^{2+}$ -Cit $^{3-}$ -OH $^-$ -H $_2$ O” и “ $\text{Pb}^{2+}$ -Cit $^{3-}$ -OH $^-$ -N $_2$ H $_4$ CS-H $_2$ O”, определены условия образования гидроксида и сульфида свинца, рассчитана область устойчивого образования осадка Pb(OH) $_2$  и уточнена “гидроксидная” область для растворов, содержащих гидроксокомплексы и цитратные комплексы свинца. Уточнение указанных областей важно для определения состава реакционных смесей, используемых в синтезе тонких пленок сульфида свинца.
2. Синтезированы нанокристаллические порошки PbS с размером частиц от 10 до 20 нм и тонкие нанокристаллические пленки сульфида свинца с размером частиц 40-80 нм и толщиной от 80-120 до 400 нм.
3. Нанокристаллические пленки PbS имеют кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуру  $D0_3$  с неупорядоченным размещением атомов серы в октаэдрических позициях 4(b) и тетраэдрических позициях 8(c), которые с вероятностями  $y$  и  $(1-y)/2$ , соответственно, заняты атомами S. В результате в кубической структуре нанопленок PbS реализуется нестехиометрическое распределение атомов S и вакансий по гранецентрированной и простой кубическим неметаллическим подрешеткам. В нанопленках с учетом их структуры сульфид свинца имеет химическую формулу  $\text{PbS}_{0.84}^{4(b)}\text{S}_{0.16}^{8(c)}$  или, в общем виде,  $\text{PbS}_y^{4(b)}\text{S}_{1-y}^{8(c)}$ .
4. Установлено соотношение между корреляциями во взаимном расположении атомов в первой и более удаленных (вплоть до 9-й) координационных сферах плоских дефектных квадратной и гексагональной решеток. Эти решетки могут образовываться при разной кристаллографической ориентации осажденных пленок сульфида свинца с нестехиометрическим распределением атомов серы по двум неметаллическим подрешеткам.
5. На основе данных о спектральном пропускании пленок с размером наночастиц PbS 40-80 нм определена ширина запрещенной зоны  $E_g$  нанокристаллического сульфида свинца, составляющая от  $\sim 0.85$  до 1.50 эВ и показано, что при уменьшении размера наночастиц имеется тенденция к увеличению ширины зоны, т. е. наблюдается синее смещение полосы оптического поглощения.
6. Эффект просветления стекла в диапазоне длин волн от 2500 до 3300 нм, наблюдаемый при осаждении на него пленки в течение 10-30 минут, означает, что в начальный момент осаждения на поверхности подложки образуется гидроксид свинца, который далее в результате сульфидизации переходит в сульфид свинца.
7. Окисление нанопорошков и нанопленок PbS согласуется с сульфатной теорией окисления. Окисление нанопорошков при размере наночастиц 10-80 нм начинается при температуре, которая на 450 К ниже температуры начала окисления обычного (bulk) сульфида свинца, равной 870 К. Нанопленки PbS более устойчивы к окислению по сравнению с нанопорошками и стабильны на воздухе вплоть до температуры 573 К.
8. Температура рекристаллизации нанопорошков PbS в вакууме равна 700 К, что составляет около половины температуры плавления сульфида свинца и свидетельствует о повышенной термической стабильности размера частиц нанопорошков.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Садовников, С. И. Моделирование ближнего порядка в квадратной решетке // Научные труды VII отчетной конференции молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ (сборник статей). - Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. - Ч.2. - С.259-260.
2. Садовников, С. И. Моделирование ближнего порядка в квадратной решетке // Материалы VI Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (11-12 мая 2005 г., Томск). - Томск: Томский политехнический университет, 2005. - С.244-246.
3. Садовников, С. И. Двухчастичные корреляции при атомно-вакансионном упорядочении в сильно нестехиометрических соединениях / С. И. Садовников, А. А. Ремпель // В кн. Термодинамика и материаловедение / тезисы докладов V семинара СО РАН - УрО РАН (Новосибирск, 26-28 сентября 2005 г.). - Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005. С.132.
4. Садовников, С. И. Нестехиометрия и ближний порядок в квадратной решетке: особенности моделирования // В кн.: Демидовские чтения на Урале / тезисы докладов (2-3 марта 2006 г., Екатеринбург). - Екатеринбург: УрО РАН, 2006. - С.197-198.
5. Садовников, С. И. Моделирование ближнего порядка в дефектной квадратичной решетке / С.И. Садовников, А.А. Ремпель // В кн.: 9-й Международный симпозиум "Упорядочение в металлах и сплавах" - ОМА-9 (Ростов-на-Дону - Лоо, 2006) / Труды симпозиума. - Ростов: Ростовский гос. технический университет, 2006. - Т.2.- С.108-110.
6. Кристаллизация наночастиц сульфида свинца из водных растворов / Н.С. Кожевникова, С. И. Садовников, А. А. Ремпель // В кн.: IV международная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации, нанокристаллизация, биокристаллизация" (Иваново, Институт химии растворов РАН) / тезисы докладов. Иваново: ИХР РАН, 2006. - С.173.
7. Садовников, С. И. Высокая термическая стабильность нанокристаллической пленки сульфида свинца PbS / С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель // В кн.: Термодинамика и материаловедение / тезисы докладов VI семинара СО РАН - УрО РАН (17-19 октября 2006 г., Екатеринбург). - Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. - С.148.
8. Садовников, С. И. Кинетика роста и термическая стабильность нанопленок сульфида свинца PbS / С. И. Садовников, Н. С. Кожевникова, А. А. Ремпель // В кн.: II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007» / сборник тезисов. Новосибирск: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2007. - С.221.
9. Исследование кинетики синтеза и термодинамической стабильности соединений цезия, титана и свинца с помощью поляризационной оптической микроскопии / С. В. Ремпель, В. Н. Красильников, С. И. Садовников // In: XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia – RCCT-2007 (Suzdal, July 1-6, 2007) / Abstracts. Suzdal: Institute of Solution Chemistry of the RAS, 2007. - V.1. - P.2/S-148.
10. Садовников, С. И. Ближний порядок и парные корреляции в бинарном твердом растворе с квадратной решеткой / С. И. Садовников, А. А. Ремпель // Физика твердого тела. - 2007. - Т.49, № 8. - С.1470-1474.
11. Садовников, С. И. Моделирование ближнего порядка в дефектной квадратной решетке / С.И. Садовников, А.А. Ремпель // Известия РАН. Серия физическая. - 2007. - Т.71, № 8. - С.1207-1211.
12. Садовников, С.И. Температуроустойчивая нанопленка сульфида свинца PbS / С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель // В кн.: XX Всероссийское сов. по температуроустойчивым функциональным покрытиям.- С-Петербург: ИХС РАН, 2007.- С.63-64.
13. Thermische Stabilität der atomaren Struktur von nanokristallinem Bleisulfid gemessen mit in situ Röntgenbeugung / A. Rempel, S. Sadovnikov, A. Magerl // Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (03-06 März 2008, Erlangen). Abstract No V80.
14. Садовников, С. И. Моделирование парных и трехчастичных корреляций в бинарном твердом растворе с гексагональной решеткой / С. И. Садовников, А. А. Ремпель // Физика твердого тела. - 2008. - Т.50, № 6. - С.1085-1089.

15. Sadovnikov, S.I. Synthesis, structure and properties of lead sulfide // In: Abstract book of the Russian-German travelling seminar 2008 "Nanotechnology in German Universities and scientific research centers". Erlangen: LKS, Erlangen-Nuremberg University, 2008. - P.23.
16. Садовников, С. И. Термическая стабильность нанокристаллических пленок сульфида свинца / С. И. Садовников, Н. С. Кожевникова, А. А. Ремпель // Физика и химия стекла. - 2009. - Т.35, № 1. - С.74-82.
17. Садовников, С.И. Новая кристаллическая фаза в тонких пленках сульфида свинца / С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель // Письма в ЖЭТФ. - 2009. - Т.89, № 5. - С.279-284.
18. Sadovnikov, S. I. Crystal structure of lead sulfide nanoparticles in thin films / S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel, A. Magerl // In: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / Proceedings of the Intern. Conf. "Nanomeeting-2009" (Minsk, Belarus, 26-29 May 2009) / Eds. V. E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V. S. Gurin. - London-Singapore, World Scientific, 2009. - P.341-344.
19. Sadovnikov, S. I. Tetrahedral interstitials in lead sulfide nanoparticles / S. I. Sadovnikov, A. Magerl, A. A. Rempel // In: Nanomaterials and Synchrotron X-Ray Scattering / Abstract book of the Russian-German Travelling Summer School - 2009. - Erlangen: LKS, Universität Erlangen-Nürnberg, 2009. - P.52-54.
20. Термическая стабильность PbS - рабочего материала для высокоэффективных квантовых детекторов тепла и света / Н. С. Кожевникова, С. И. Садовников, А. А. Ремпель // Пожаровзрывобезопасность. - 2009. - Т.18, № 5. - С.48-51.
21. Садовников, С. И. Нестехиометрическое распределение атомов серы в структуре сульфида свинца / С. И. Садовников, А. А. Ремпель // Доклады Академии наук (физическая химия). - 2009. - Т.428, № 1. - С.48-52.
22. Садовников, С. И. Кристаллическая структура наноструктурированных пленок PbS при температуре 293-423 К / С. И. Садовников, А. А. Ремпель // Физика твердого тела. - 2009. - Т.51, № 11. - С.2237-2245.
23. Термическая стабильность PbS - рабочего полупроводникового материала для детекторов тепла и света / Н.С. Кожевникова, С.И. Садовников, А.А. Ремпель // В кн.: «Безопасность критических инфраструктур и территорий» / сб. трудов I и II Всероссийских конф. 2007-2008 гг. - Екатеринбург: УрО РАН, НИЦ «НиО БСМ», 2009. - С.131-135.
24. Садовников, С. И. Корреляции атомов серы в неметаллических плоскостях нанопленок сульфида свинца со структурой  $D0_3$  / С. И. Садовников, А. А. Ремпель // Физика твердого тела. - 2010. - Т.52, № 12. - С.2299-2306.
25. Crystal structure and optical properties of PbS nanofilms / A. Magerl, S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel // In: Nanotechnology International Forum RusNanoTech-2010 / The Third International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers (November 1-3, 2010, Moscow). Moscow: RusNano, 2010. - P.99-1 – 99-3.
26. Садовников, С.И. Структура и оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида свинца / С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель // Физика и техника полупроводников. - 2010. - Т.44, № 10. - С.1394-1400.
27. Садовников, С.И. Стабильность и рекристаллизация наночастиц PbS / С.И. Садовников, Н. С. Кожевникова, А.А. Ремпель // Неорганические материалы. - 2011. - Т.47, № 8. - С.929-935.