

## ДЕГРАДАЦИЯ НАНОСТРУКТУР PbS, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

С.П. Зимин<sup>1), 2)</sup>, М.С. Тиванов<sup>3)</sup>, Н.Н. Колесников<sup>4)</sup>, И.И. Амиров<sup>1)</sup>, Л.А. Мазалецкий<sup>1), 2)</sup>,  
В.В. Наумов<sup>1)</sup>, Л.С. Ляшенко<sup>3)</sup>, О.В. Королик<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
ул. Университетская 21, Ярославль 150007, Россия, zimin@uniyar.ac.ru

<sup>2)</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
ул. Советская 14, Ярославль 150003, Россия, zimin@uniyar.ac.ru

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, tivanov@bsu.by

<sup>4)</sup>ФГБУН Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,  
ул. Академика Осипьяна 2, Черногоровка 142432, Россия, nkolesn@issp.ac.ru

Изучены процессы временной деградации незащищенных наноструктур сульфида свинца при хранении в воздушной атмосфере в течение двух лет. Наноструктуры сложной архитектуры были сформированы на поверхности кристаллов сульфида свинца методом ионно-плазменной обработки. Наноструктуры имели ступенчатое строение с крестообразным основанием и квазисферической свинцовой каплей на вершине. Величина поверхностной плотности наноструктур находилась в интервале  $(5-6) \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Методами растровой электронной микроскопии показано изменение наноструктурированной поверхности через один год и полное разрушение ансамбля наноструктур через два года хранения. Проведен анализ изменений в спектрах зеркального оптического отражения и спектрах комбинационного рассеяния света.

**Ключевые слова:** сульфид свинца; ионно-плазменная обработка; наноструктуры; деградация со временем; спектры оптического отражения.

## DEGRADATION OF PbS NANOSTRUCTURES FORMED BY THE METHOD OF ION-PLASMA TREATMENT

Sergey Zimin<sup>1), 2)</sup>, Mikhail Tivanov<sup>3)</sup>, Nikolai Kolesnikov<sup>4)</sup>, Ildar Amirov<sup>1)</sup>,  
Leonid Mazaletskiy<sup>1), 2)</sup>, Viktor Naumov<sup>1)</sup>, Liudmila Lyashenko<sup>3)</sup>, Olga Korolik<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Yaroslavl Branch of the K.A.Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of  
Sciences, 21 Universitetskaya Str., 150007 Yaroslavl, Russia, zimin@uniyar.ac.ru

<sup>2)</sup>P.G. Demidov Yaroslavl State University, 14 Sovetskaya Str.,  
150003 Yaroslavl, Russia, zimin@uniyar.ac.ru

<sup>3)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave.,  
220030 Minsk, Belarus, tivanov@bsu.by

<sup>4)</sup>Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,  
2 Academician Osipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia, nkolesn@issp.ac.ru

The processes of temporary degradation of unprotected lead sulfide nanostructures during storage in an air atmosphere for two years have been studied. Complex architecture nanostructures were formed on the surface of lead sulfide crystals by ion-plasma treatment. The nanostructures had a stepped structure with a cruciform base and a quasi-spherical lead drop at the top. The value of the surface density of nanostructures was in the range  $(5-6) \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Scanning electron microscopy showed the change in the nanostructured surface after one year and the complete destruction of the ensemble of nanostructures after two years of storage. Changes in the spectra of specular optical reflection and Raman scattering spectra are analyzed.

**Keywords:** lead sulfide; ion-plasma treatment; nanostructures; degradation over time; optical reflection spectra.

### Введение

Сульфид свинца (PbS) в объемном со-

стоянии является узкозонным полупро-  
водником с шириной запрещенной зоны

0.41 эВ и активно используется в опто-электронных системах ИК-диапазона. Формирование наноструктур на основе PbS позволяет расширить диапазон функциональных возможностей материала для создания принципиально новых приборных структур, описанных в обзоре [1].

Известно [2, 3], что объемный PbS подвержен процессам окисления, что становится критически важным при переходе к малым размерам [4, 5]. Наноструктуры PbS также могут деградировать за счет диффузионных процессов и релаксации неравновесных состояний, что делает важным изучение процессов их разрушения в различных условиях.

В нашей работе [6] сообщалось о формировании наноструктур при ионно-плазменной обработке кристаллов PbS и об оптических свойствах полученной наноструктурированной поверхности. Целью настоящей работы явилось изучение деградации таких наноструктур при их хранении в воздушной атмосфере продолжительностью до двух лет.

### Материалы и методы исследования

Монокристаллы PbS были выращены методом вертикальной зонной плавки в среде аргона. Наноструктурирование поверхности осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления. Параметры роста кристаллов и ионно-плазменной обработки описаны в [6, 7]. Энергия ионов Ag<sup>+</sup> составляла ~200 эВ, плазменная обработка проводилась в два последовательных этапа продолжительностью 2 и 3 мин.

Хранение образцов PbS осуществлялось в атмосфере воздуха при температуре 21±2 °С при атмосферном давлении 750±10 мм рт. ст. Исследование физических характеристик образцов проводилось после проведения ионно-плазменной обработки, а также через один и два года хранения.

Морфология поверхности исследовалась методом растровой электронной

микроскопии (РЭМ) на микроскопе Supra 40 (Carl Zeiss). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались со спектральным разрешением не хуже 3 см<sup>-1</sup> на конфокальном спектрометре Nanofinder HE (LOTIS ТП). Для возбуждения КРС использовалось непрерывное лазерное излучение (532 нм) оптической мощностью ~200 мкВт, сфокусированное в пятно диаметром ~0.6 мкм. Спектры зеркального оптического отражения регистрировались со спектральным разрешением не хуже 5 нм в неполяризованном свете на спектрофотометре Photon RT (Essent Optics). Размер пучка оптического излучения на поверхности образца составлял около 5 × 5 мм.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана морфология поверхности кристаллов PbS непосредственно после плазменного наноструктурирования (рис. 1а) и ее изменения через 1 (рис. 1б) и 2 года хранения (рис. 1с).

Анализ морфологии поверхности и архитектуры наноструктур после плазменной обработки PbS проведен в [6]. Наноструктуры имели ступенчатое строение с крестообразным основанием и квазисферической свинцовой каплей на вершине. Высота наноструктур достигала 140 нм, размеры свинцовых капель на вершине варьировались в пределах 25-70 нм. Величина поверхностной плотности наноструктур была однородна по поверхности и находилась в интервале (5-6)×10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>.

После хранения в течение одного года произошло существенное изменение морфологии поверхности (рис. 1б). Наблюдается переход ступенчатых наноструктур сложной архитектуры в капли полусферической формы со свинцовой шапкой на вершине. Поверхностная плотность наноструктур осталась прежней и на разных участках поверхности соответствовала интервалу (5-6)×10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>. Полное разрушение ансамбля наноструктур произошло после двух лет хранения (рис. 1с) – на поверхности отсутствует упорядоченность

структурных элементов на нано- и микрометровых масштабах.

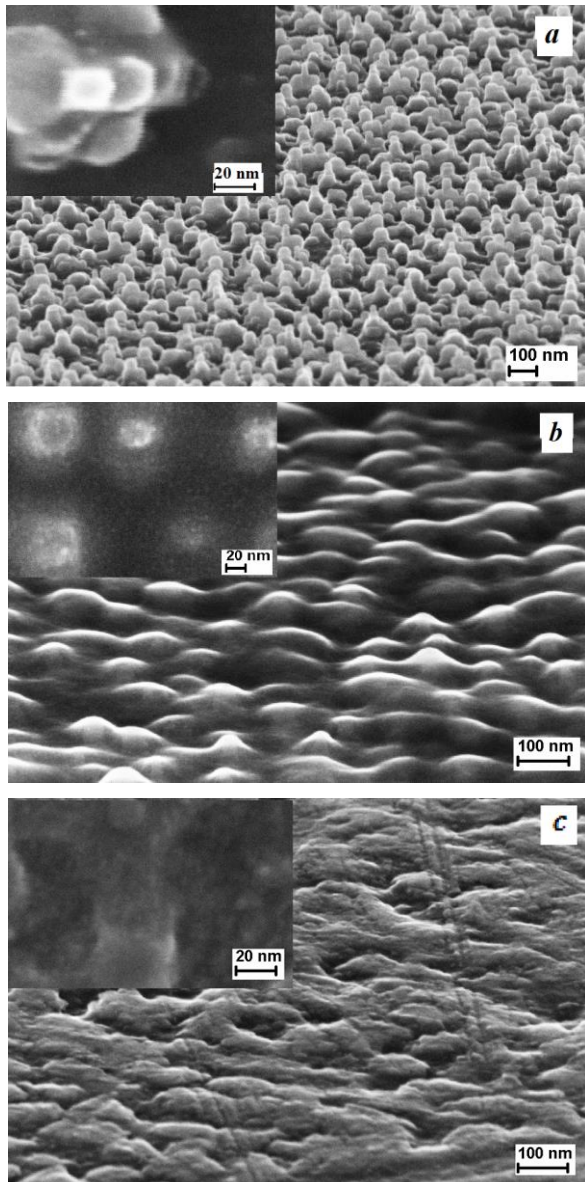


Рис. 1. Морфологии поверхности кристаллов PbS: *a* – после формирования наноструктур, *b* – через 1 год, *c* – через 2 года. Изображения получены при наклоне 70°, на вставках показаны снимки при угле наклона 0°

На спектральных зависимостях коэффициента зеркального отражения (рис. 2) исходной поверхности кристаллов присутствуют выраженные широкие пики на 365 нм ( $E_1$ ) и на 690 нм ( $E_2$ ), приписываемые сульфиду свинца [6], изменений спектров после хранения кристаллов не наблюдается. Наноструктурирование поверхности кристаллов PbS приводит к существенным изменениям спектров зер-

кального отражения – после обработки плазмой исчезают характерные для PbS пики  $E_1$  и  $E_2$ , уменьшается значение коэффициента зеркального отражения во всем исследованном диапазоне.

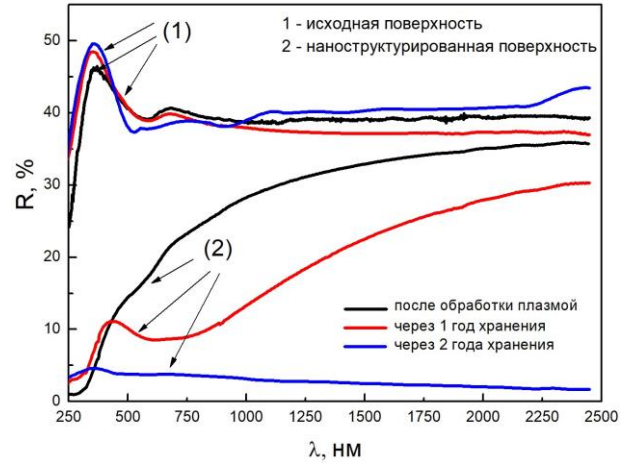


Рис. 2. Спектры зеркального оптического отражения кристаллов PbS

После года хранения коэффициент зеркального отражения наноструктурированной поверхности PbS значительно уменьшается в области длин волн свыше 450 нм, фактически не меняясь в интервале 250-450 нм, что приводит к формированию пика в районе 445 нм. В течение последующего года хранения происходит ещё более значительное уменьшение коэффициента зеркального отражения наноструктурированной поверхности в области длин волн свыше 365 нм, что может свидетельствовать об интенсификации процесса деградации наноструктур на поверхности. Такое уменьшение коэффициента зеркального отражения приводит к практически полной утрате отражающей способности исследуемой поверхности в диапазоне 250-2500 нм с формированием малоинтенсивного (~5 %) размытого максимума в районе 365 нм, который может быть приписан сульфиду свинца ( $E_1$ ). Полученная в итоге старения наноструктурированной поверхности PbS спектральная зависимость коэффициента зеркального отражения по форме близка к аналогичной характеристике для пленок PbO [8], но по абсолютной величине в не-

сколько раз меньше, что может быть объяснено негладкой поверхностью.

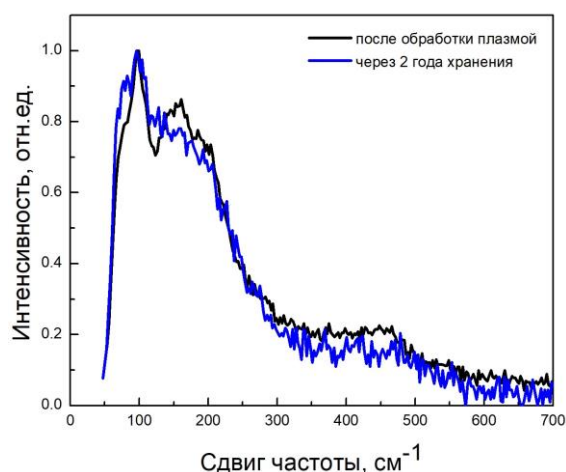


Рис. 3. Спектры КРС для кристаллов PbS

Методом спектроскопии КРС в работе [6] нами было показано, что наноструктурирование аргоновой плазмой поверхности PbS вероятно приводит к интенсификации процессов окисления с образованием оксидных фаз свинца. Сопоставление нормированных на максимум КРС спектров PbS, полученных после обработки поверхности в плазме и после хранения на воздухе в течение двух лет, указывает на некоторое перераспределение интенсивности пиков (рис.3). Для состаренной в течение двух лет поверхности PbS интенсивность КРС в области 155-161 см<sup>-1</sup> (связана с PbS [9]) снизилась, а в областях ~ 72 см<sup>-1</sup> и ~130 см<sup>-1</sup> возросла. Поскольку линии КРС в районе 72 см<sup>-1</sup> и 130 см<sup>-1</sup> связывают с различными модификациями PbO [10], то результаты КРС косвенно свидетельствуют о формировании оксидных фаз свинца.

### Заключение

Результаты работы свидетельствуют об происходящих в воздушной атмосфере активных процессах разрушения наноструктур, сформированных методом ионно-плазменной обработки на поверхности кристаллов PbS, приводящих к существенным изменениям оптических свойств наноструктурированной поверхности.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А.Валиева РАН тема № FFNN-2022-0017; государственного задания ИФТТ РАН тема FFWE-2022-0003; ГПНИ РБ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

### Библиографические ссылки:

1. Mamiyev Z., Balayeva N.O. PbS nanostructures: A review of recent advances. *Materials Today Sustainability* 2023; 21: 100305.
2. Egerton R.F., Juhasz C. The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS films. *Thin Solid Films* 1969; 4(4): 239-253.
3. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Яшина Л.В., Штанов В.И. Хемосорбция кислорода на поверхности PbS (001): квантово-химическое моделирование. *Журнал неорганической химии* 2008; 53: 124-130.
4. Zhang Y., Zherebetsky D., Bronstein N.D., Barja S., Lichtenstein L., Alivisatos A.P. et al. Molecular oxygen induced in-gap states in PbS quantum dots. *ACS Nano* 2015; 9(10): 10445-10452.
5. Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. Окисление нанокристаллического сульфида свинца на воздухе. *Журнал неорганической химии* 2011; 56(12): 1951-1957.
6. Зимин С.П., Колесников Н.Н., Тиванов М.С., Ляшенко Л.С., Амиров И.И., Наумов В.В. и др. Влияние наноструктурирования поверхности кристаллов сульфида свинца в плазме на спектры оптического отражения. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2022; (2): 51-57.
7. Zimin S.P., Kolesnikov N.N., Amirov I.I., Naumov V.V., Gorlachev E.S., Kim S. et al. Variation of surface nanostructures on (100) PbS single crystals during argon plasma treatment. *Crystals* 2022; 12(1): 111.
8. Suganya M., Balu A.R., Usharan K. Role of substrate temperature on the growth mechanism and physical properties of spray deposited lead oxide thin films. *Materials Science-Poland* 2014; 32: 448-456.
9. Baranov A.V., Bogdanov K.V., Ushakova E.V., Cherevko S.A., Fedorov A.V., Tscharntke S. Comparative analysis of Raman spectra of PbS macro and nanocrystals. *Optics and Spectroscopy* 2010; 109(2): 268-271.
10. Semeniuk O., Csik A., Koke'nyesi S., Reznik A. Ion-assisted deposition of amorphous PbO layers. *Journal of Materials Science* 2017; 52(13): 7937-7946.