

Новая кристаллическая фаза в тонких пленках сульфида свинца

С. И. Садовников, А. И. Гусев¹⁾, А. А. Ремпель

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 27 января 2009 г.

Методом рентгеновской дифракции изучена кристаллическая структура тонких пленок сульфида свинца PbS, полученных методом гидрокимического осаждения. Установлено, что синтезированные пленки PbS и те же пленки, отожженные в интервале температур 293–423 К, имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) кристаллическую структуру, отличающуюся от структуры $B1$. В этой структуре атомы серы S размещаются не только в позициях $4(b)$ (октаэдрических междуузлиях гранцентрированной подрешетки атомов свинца Pb), но и в позициях $8(c)$, то есть в тетраэдрических междуузлиях. Степени заполнения позиций $4(b)$ и $8(c)$ атомами S равны ~ 0.84 и ~ 0.08 , соответственно. В размещении атомов S на позициях каждого типа дальний порядок отсутствует, но возможно наличие корреляций. Обнаруженная новая структура пленок PbS сохраняет стабильность при длительном отжиге в интервале температур от 293 до 423 К.

PACS: 61.46.–w, 64.70.Nd, 68.55.–a, 81.15.Lm

Сульфид свинца PbS, являющийся узкозонным полупроводником, применяется как материал температурно-чувствительных датчиков, детекторов в инфракрасной области спектра (от 850 до 3100 нм), фоторезисторов, селективных сенсоров [1–3]. При уменьшении зерен PbS до нанометровых размеров свойства сульфида свинца заметно меняются. Благодаря этому использование нанокристаллического сульфида PbS в виде тонких пленок дает возможность улучшения существующих и создания более чувствительных приборов.

Переход сульфидов в наносостояние сопровождается не только трансформацией их свойств, вызванной размерными эффектами, но и структурными изменениями. Так, сульфид кадмия CdS в виде монокристаллов и крупнозернистых порошков имеет кристаллические структуры гексагонального вюрцита (тип $B4$) [4] или кубического сфалерита (тип $B3$) [5, 6]. Но кристаллическая структура CdS в тонких пленках, нано- и ультрадисперсных порошках не совпадает со структурой этих модификаций. Недавно [7, 8] было показано, что наночастицы CdS имеют специфическую разупорядоченную структуру со случайным чередованием плотноупакованных атомных плоскостей и средняя решетка такой структуры описывается пространственной группой $P6/m\bar{3}m$. Сведения о структуре пленок сульфида свинца PbS тоже неоднозначны. Обычно полагают, что пленки PbS имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру $B1$ [9, 10], как крупнозернистый или монокристаллический сульфид PbS. Изучение температурной стабиль-

ности пленок PbS при температуре 300–475 К обнаружило, что с ростом температуры дифракционная картина пленок меняется [11]. Дифракционные измерения проводили при 300 К после закалки пленки от температуры отжига. Полученные результаты позволили предположить, что при 375 К в пленке PbS происходит слабый фазовый переход из структуры типа $B1$ в кубическую (пр. гр. $F\bar{4}3m$) структуру типа $B3$. Но заявление авторов [11] о фазе со структурой $B3$ является ошибкой, так как для объяснения дифракционных данных они предположили, что в обнаруженной фазе часть атомов Pb занимает позиции $4(b)$ с координатами $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, хотя таких позиций в структуре типа $B3$ вообще нет. Таким образом, предложенная в [11] структура пленки PbS является кубической и принадлежит к пространственной группе $F\bar{4}3m$, но не относится к структурному типу $B3$.

Структуры типа $B1$ и $B3$ являются кубическими и в дифракционном эксперименте дают одинаковый набор отражений, поэтому при равном периоде решетки выявить наличие той или иной структуры или обоим сразу можно только количественным анализом соотношения интенсивностей отражений. Это сложная задача, требующая съемки рентгенограмм пленок с высоким накоплением сигнала и большим разрешением. Усложняющим фактором является уширение отражений вследствие малого размера кристаллитов в пленках.

В связи с этим в данной работе исследовано влияние температуры *in situ* на изменение структуры нанокристаллических PbS пленок с учетом величины микронапряжений и размеров кристаллитов в пленке.

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

Пленки сульфида свинца на стеклянных подложках получали химическим осаждением из водных растворов. Для гидрохимического осаждения сульфида PbS осуществляли реакцию между ацетатом свинца $Pb(OAc)_2$ и диамидом тиоугольной кислоты $(NH_2)_2CS$, который в щелочном растворе, содержащем цитрат и гидроксид натрия Na_3Cit и $NaOH$, выполнял роль сульфидизатора. В результате гидролиза N_2H_4CS в растворе появляются сульфид-ионы и начинается образование и осаждение сульфида [12]. Осаждение проводили в жидкостном термостате ТЖ-ТС-01 в водных щелочных растворах системы $Pb(OAc)_2 - Na_3Cit - NaOH - (NH_2)_2CS$ при $pH = 12$ и температуре $T = 325$ К. Для контроля величины pH использовали иономер $pH/$ Ion Meter SyberScan 2100 (Eutech Instruments) с программным обеспечением CyberComm Pro DAS Software. Начальные концентрации реагентов составляли $[Pb(AcO)_2] = 0.005$ моль \cdot л $^{-1}$; $[(NH_2)_2CS] = 0.025$ моль \cdot л $^{-1}$; $[Na_3Cit] = 0.025$ моль \cdot л $^{-1}$.

Полученные пленки сульфида свинца PbS толщиной ~ 100 нм отжигали на воздухе при температуре от 293 до 423 К с шагом по температуре 30–40 К. Состав пленок после отжига не изменился, то есть окисления не происходило. После нагрева до 423 К пленку охлаждали на воздухе до 293 К, затем снова нагревали ее до 393 К для установления воспроизводимости результатов. В процессе отжиговых экспериментов с помощью *in situ* дифракционного анализа следили за изменением структуры пленки PbS. Дифракционные измерения пленок проводили методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре Philips X'Pert в $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 18 до 90° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.016^\circ$ в секунду. Дифрактометр Philips X'Pert был оборудован позиционно-чувствительным быстродействующим секторным детектором X'Celerator, который является интегральным устройством из нескольких параллельных детекторов [13, 14]. Благодаря этому детектор X'Celerator одновременно фиксирует интенсивность отражения не в отдельной точке, как обычный пропорциональный счетчик-детектор, а в диапазоне углов 2θ шириной 7.2°. В результате продолжительность съемки рентгенограммы пленки сокращалась примерно в 100 раз (с 600–700 ч при использовании обычного детектора до 7–8 ч с детектором X'Celerator) без потери качества разрешения при большом времени экспозиции 450 с в каждой точке. Определение фазового состава образцов и параметров кристаллической решетки разных фаз, окончательное уточнение структуры пленок проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [15]. Про-

филь дифракционных отражений описывали функцией псевдо-фойгта.

Экспериментальные дифракционные отражения пленок были заметно уширены. Величину уширения определяли сравнением полной ширины каждого отражения на половине высоты FWHM (full width at half maximum) с инструментальной шириной этого отражения или, иначе говоря, с функцией разрешения $FWHM_R$ рентгеновского дифрактометра:

$$\beta(2\theta) = \sqrt{(FWHM_{\text{exp}})^2 - (FWHM_R)^2}. \quad (1)$$

Функцию разрешения $FWHM_R(2\theta) = (utg^2\theta + vtg\theta + w)^{1/2}$ дифрактометра Philips X'Pert определяли в специальном дифракционном эксперименте на кубическом гексабориде лантана LaB_6 (NIST Standard Reference Powder 660a) с периодом решетки $a = 0.41569162$ нм. В хорошо отожженном и однородном порошке LaB_6 со средним размером частиц 5 мкм, выбранном в качестве эталона, отсутствуют причины, вызывающие физическое уширение дифракционных отражений (малый размер частиц, микронапряжения, неомогенность [16]), и наблюдается только инструментальное уширение отражений. Аппроксимация экспериментальной зависимости $FWHM_R(2\theta)$ дала следующие параметры инструментальной функции углового разрешения дифрактометра Philips X'Pert: $u = 0.0023$, $v = 0.0075$, $w = 0.007$.

Рентгенограммы нанопленки PbS, полученные съемкой *in situ* при разных температурах, показаны на рис.1. Из сопоставления экспериментальных рентгенограмм с инструментальной функцией разрешения $FWHM_R$ следует, что все наблюдаемые дифракционные отражения заметно уширены. Величину уширения $\beta(2\theta)$ определяли по формуле (1).

По известной величине уширения $\beta(2\theta)$ дифракционных отражений методом Вильямсона-Холла [17, 18] оценили средний размер $\langle D \rangle$ областей когерентного рассеяния, который в первом приближении можно рассматривать как размер частиц, и величину микронапряжений ϵ . Для этого строили зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$ от длины вектора рассеяния $s = 2(\sin \theta) / \lambda$. Средний размер частиц находили как $\langle D \rangle = 1 / [\beta^*(2\theta)]_{s=0}$, экстраполируя зависимость $\beta^*(s)$ на значение $s = 0$, а величину микронапряжений определяли из угла наклона φ зависимости $\beta^*(s)$ как $\epsilon = [(tg\varphi) / 2] \cdot 100\%$ [16, 19].

На рис.2 представлены зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ отражений от длины вектора рассеяния s для исходной пленки сульфида свинца, для той

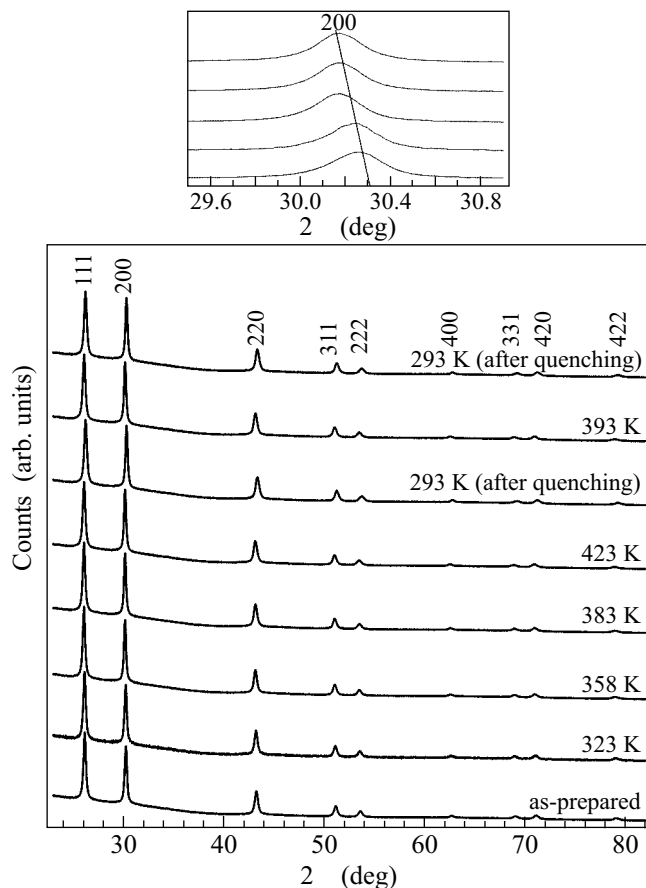


Рис.1. Рентгенограммы нанокристаллической пленки сульфида PbS, снятые *in situ* при разных температурах отжига. Вверху благодаря увеличенному масштабу видно систематическое смещение рентгеновского отражения (200) при повышении температуры. Пленки осаждены на стеклянную подложку. Излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$

же пленки при температуре 423 K и после снижения температуры до 293 K. С учетом ошибки определения FWHM_{exp} приведенное уширение $\beta^*(2\theta)$ рассчитано с точностью ± 0.005 , а погрешность определения среднего размера частиц при всех исследуемых температурах составляет ± 10 нм. Из рис.2 видно, что с ростом температуры средний размер частиц возрастает от 70 нм (исходное состояние) до 175 нм (423 K). При снижении температуры от 423 до 293 K размер частиц не меняется, но немного увеличивается при последующем нагреве:

T, K	293	323	358	383	423	293	393	293
$\langle D \rangle$, нм	70	100	135	170	175	180*	200**	200***

*Размер частиц после снижения температуры от 423 до 293 K.

**Размер частиц после повторного повышения температуры от 293 до 393 K.

***Размер частиц после охлаждения от 393 до 293 K.

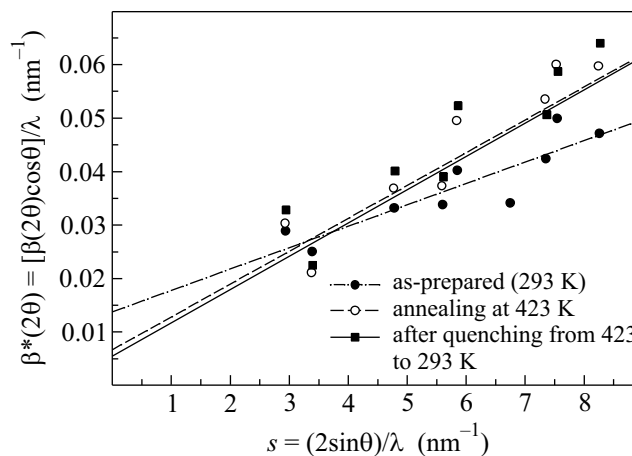


Рис.2. Зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ дифракционных отражений от величины вектора рассеяния s : (● ---) – исходная нанокристаллическая пленка сульфида свинца при $T = 293$ K; (○ ---) – пленка, отожженная при 423 K; (■ ---) – пленка после отжига при 423 K и снижения температуры до 293 K. Линейная аппроксимация зависимостей $\beta^*(s)$ показана сплошными и штриховыми линиями. Средний размер частиц $\langle D \rangle$ получен экстраполяцией зависимости $\beta^*(s)$ на значение $s = 0$. Погрешности определения $\beta^*(2\theta)$, равные ± 0.005 , не указаны, чтобы не загромождать рисунок

Величина микронапряжений в исходной нанокристаллической PbS пленке равна $\epsilon = 0.20 \pm 0.05\%$ и увеличивается до $\epsilon = 0.30 \pm 0.05\%$ при 383 K. Последующее изменение температуры не влияет на величину микронапряжений. Сохранение неизменной величины ϵ в нанопленке PbS означает, что отжиг пленки в изученном интервале температур не влияет на источник микронапряжений, который, скорее всего, связан с особенностями структуры.

Аппроксимация дифракционных отражений функцией псевдо-фойгта позволила точно определить положение каждого отражения и найти период решетки PbS. При комнатной температуре сульфид свинца имеет период $a = 0.59395$ нм, а при 423 K – 0.59513 нм. Изменение периода a при нагреве приводит к смещению максимума рентгеновских отражений. Как пример на рис.1 (вставка) показано изменение положения рентгеновского отражения (220) нанокристаллической пленки PbS при увеличении температуры. Таким образом, сульфид свинца при температуре 423 K имеет период решетки на ~ 1.2 пм больше, чем его же период при комнатной температуре. После нагрева до 423 K и охлаждения до 293 K период решетки снизился до $a = 0.59326$ нм, что заметно меньше, чем период $a = 0.59395$ нм исходной пленки. Последующее (после охлаждения до 293 K) повышение температуры до 393 K привело

к росту периода до 0.59492 нм, то есть на величину $\Delta a \approx 1.7$ пм. Такой большой рост периода решетки PbS при повышении температуры в указанном интервале обнаружен впервые. Заметим, что период решетки исходной нанопленки PbS, измеренный спустя шесть месяцев после исследования ее термической стабильности, вырос с 0.59326 до 0.59395 нм, то есть до величины, равной периоду исходной (после синтеза) нанопленки. Это позволяет считать, что исходное состояние пленки равновесно для температуры 293 К.

В литературе структура пленок PbS считается кубической, но тип структуры однозначно не определен: есть данные, что пленки PbS могут иметь структуру $B1$ [9, 10], $B3$ или более сложную кубическую структуру [11]. Поэтому был проведен количественный анализ измеренных рентгенограмм пленок PbS с использованием разных моделей кубической структуры. Были рассмотрены следующие модели кристаллической структуры нанопленок PbS: кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структура $B1$; кубическая (пр. гр. $F\bar{4}3m$) структура $B3$; двухфазная модель пленки, в которой относительное содержание фазы со структурой $B1$ равно y , а фазы со структурой $B3$ равны $(1 - y)$. Распределение атомов свинца и серы для каждой из этих моделей структуры следующее:

1) в базисе элементарной ячейки PbS со структурой $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) находится 8 атомов, из них четыре атома Pb в позициях $4(a)$ с координатами (000) , $(1/2\ 1/2\ 0)$, $(1/2\ 0\ 1/2)$, $(0\ 1/2\ 1/2)$ и четыре атома серы S в позициях $4(b)$ с координатами $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, $(0\ 0\ 1/2)$, $(0\ 1/2\ 0)$ и $(1/2\ 0\ 0)$;

2) в элементарной ячейке PbS со структурой $B3$ (пр. гр. $F\bar{4}3m$) четыре атома свинца занимают позиции $4(a)$ с теми же координатами, что и в структуре $B1$, а четыре атома серы занимают позиции $4(c)$ с координатами $(1/4\ 1/4\ 1/4)$, $(3/4\ 3/4\ 1/4)$, $(3/4\ 1/4\ 3/4)$ и $(1/4\ 3/4\ 3/4)$;

3) если пленка двухфазна и относительное содержание в ней фазы со структурой $B1$ равно y , а фазы со структурой $B3$ равны $(1 - y)$, то в такой двухфазной пленке атомы S с вероятностью, равной y , занимают неметаллические позиции структуры $B1$ и с вероятностью $(1 - y)$ занимают неметаллические позиции структуры $B3$.

Определение параметров кристаллической решетки возможных кубических фаз и окончательное уточнение структуры пленок PbS при температуре 293–423 К выполняли с помощью программного пакета X'Pert Plus [15]. Для оценки структурных моделей использовали фактор достоверности Ритвелда [20]

$$R_I = \sum_{i=1}^N |I_{\text{exp}(i)} - I_{\text{calc}(i)}| / \sum_{i=1}^N |I_{\text{exp}(i)}|,$$

где $I_{\text{exp}(i)}$ и $I_{\text{calc}(i)}$ – экспериментальная и расчетная интенсивности i -го отражения, соответственно. Минимизация рентгенограмм в приближении двухфазной пленки дала величину $y = 0.90 \pm 0.02$ и лучшую сходимость ($R_{I(B1+B3)} = 0.04$), чем минимизация в приближении однофазной пленки со структурой $B1$ или $B3$ ($R_{I(B1)} = 0.05$ и $R_{I(B3)} = 0.12$, соответственно). Из минимизации в приближении двухфазной пленки следует, 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 сульфида свинца является кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структура $B1$, а основной фазой пленки PbS в двухфазной модели тоже является фаза со структурой $B1$. Поэтому можно предположить, что реальная структура пленки PbS относится к пространственной группе $Fm\bar{3}m$, но атомы S в ней размещаются не только в октаэдрических междуузлиях (позициях $4(b)$), но и в тетраэдрических междуузлиях (позициях $8(c)$) с координатами $(1/4\ 1/4\ 1/4)$, $(3/4\ 3/4\ 1/4)$, $(3/4\ 1/4\ 3/4)$, $(1/4\ 3/4\ 3/4)$, $(3/4\ 3/4\ 3/4)$, $(3/4\ 1/4\ 1/4)$, $(1/4\ 3/4\ 1/4)$ и $(1/4\ 1/4\ 3/4)$. В такой структуре вероятности заполнения атомами S позиций $4(b)$ и $8(c)$ равны y и $(1 - y)/2$, соответственно. С учетом координат позиций $4(a)$, занятых атомами Pb, и позиций $4(b)$ и $8(c)$, с вероятностями y и $(1 - y)/2$ занятых атомами S, структурная амплитуда F предполагаемой кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы имеет вид

$$\begin{aligned} F = & f_{\text{Pb}} \{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \\ & + \exp[-i\pi(k+l)]\} + y f_{\text{S}} \{ \exp[-i\pi(h+k+l)] + \\ & + \exp(-i\pi h) + \exp(-i\pi k) + \exp(-i\pi l) \} + \\ & + [(1-y) f_{\text{S}}/2] \{ \exp[-i\pi(h+k+l)/2] + \\ & + \exp[-i\pi(3h+3k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+k+3l)/2] + \\ & + \exp[-i\pi(h+3k+3l)/2] + \exp[-i\pi(3h+3k+3l)/2] + \\ & + \exp[-i\pi(h+k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+3k+l)/2] + \\ & + \exp[-i\pi(3h+k+l)/2] \}. \end{aligned} \quad (2)$$

На рис.3 как пример показаны экспериментальные рентгенограммы пленок PbS, снятые *in situ* при температурах 293 и 393 К, и рентгенограммы, рассчитанные в приближении новой кубической структуры, в которой атомы серы размещаются не только

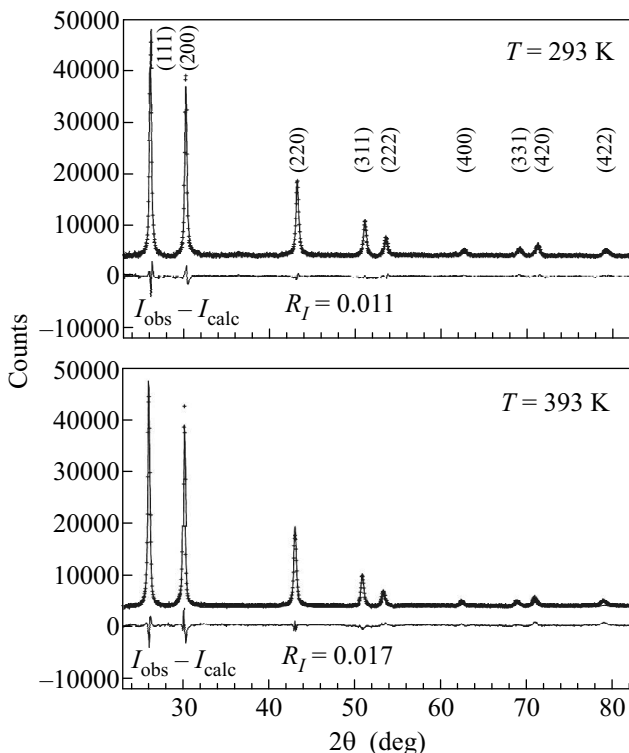


Рис.3. Экспериментальные (крестики) и расчетные (сплошные линии) рентгенограммы пленки сульфида свинца PbS, снятые *in situ* при 293 и 393 К. Для большей наглядности показана только каждая третья экспериментальная точка. В нижней части рисунков приведены разности ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$

в октаэдрических позициях 4(b), но и в тетраэдрических позициях 8(c). Минимизация экспериментальных рентгенограмм пленок PbS показала, что при всех температурах от 293 до 423 К степени заполнения атомами S позиций 4(b) и 8(c) равны ~ 0.84 и ~ 0.08 , соответственно. Величина фактора сходимости R_I для всех рентгенограмм не превышала 0.017.

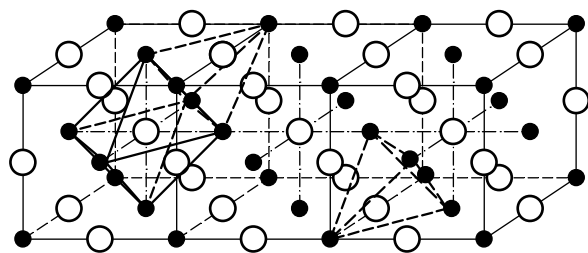
Ранее надежных экспериментальных доказательств заполнения атомами серы тетраэдрических позиций в кубических сульфидах не было. Отдаленным аналогом можно считать кубический монооксид ванадия, при образовании в котором сверхструктуры $\text{V}_{52}\text{O}_{64}$ часть атомов ванадия размещается в тетраэдрических междуузлиях [21, 22].

В кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуре сульфида PbS радиусы октаэдрического и тетраэдрического междуузлий равны $r_{\text{octa}} = a/2 - r_{\text{Pb}^{2+}}$ и $r_{\text{tetra}} = a\sqrt{3}/4 - r_{\text{Pb}^{2+}}$, соответственно. Период a решетки изученной пленки PbS равен 0.5940 нм, радиусы ионов Pb^{2+} и S^{2-} равны 0.121 и 0.184 нм [23]. С учетом этого радиусы окта- и тетраэдрического междуузлий имеют величину ~ 0.176 и ~ 0.136 нм. Посколь-

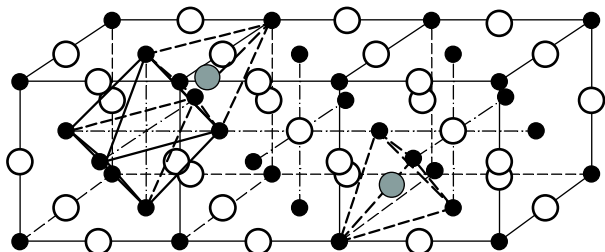
ку $r_{\text{S}^{2-}} > r_{\text{tetra}}$, то размещение иона S^{2-} в тетраэдрическом междуузлии будет приводить к заметным смещениям ближайших атомов Pb, что и наблюдается экспериментально: величина микронапряжений ε в пленках составляет 0.20–0.30% при всех температурах отжига до 423 К. Полная релаксация микронапряжений в нанопленке PbS может произойти при переходе из обнаруженной кубической структуры в структуру B1. Кроме того, из-за размещения части ионов S^{2-} в тетраэдрических междуузлиях период решетки нанопленки PbS должен быть несколько больше периода решетки сульфида свинца со структурой B1. Действительно, период $a = 0.59395$ нм кубической фазы 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 температуре 900 К.

Заполнение атомами S позиций 4(b) и 8(c) с вероятностями ~ 0.84 и ~ 0.08 означает, что примерно из каждых двенадцати октаэдрических междуузлий десять заняты атомами S, а два – пустые. В кубической структуре с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ число тетраэдрических междуузлий в два раза больше числа октаэдрических междуузлий. Поэтому на 12 октаэдрических междуузлий приходится 24 тетраэдрических междуузлий, из них два заняты атомами S, а остальные вакантны. Отсутствие сверхструктурных отражений означает, что размещение атомов серы на позициях каждого типа является неупорядоченным, статистическим. В соответствии с этим на рис.4 показана модель кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуры пленки PbS в сравнении со структурой B1. Как видно из рис.4, при заполнении ионом серы тетраэдрического междуузлия по меньшей мере одно из соседних октаэдрических междуузлий является пустым, то есть в подрешетке серы обсуждаемой кубической фазы имеются корреляции или некоторый ближний порядок.

Дополнительно были изучены фазовый состав и кристаллическая структура порошка сульфида свинца, полученного методом химического осаждения. Рентгенограммы снимали с исходного (после синтеза) нанокристаллического порошка PbS и с того же порошка после отжига при температуре 900 К в течение 2 ч. Отжиг проводили в вакуумированной кварцевой ампуле, остаточное давление составляло 10^{-4} Па. Уточнение структуры с помощью программного пакета X'Pert Plus показало, что исходный нанокристаллический и отожженный порошки PbS содержат только одну кубическую сульфидную фазу со структурой B1, что подтверждается малой величиной фактора R_I , равной 0.019 для исходного нанопорошка и 0.024 для порошка после отжига. Та-



B1-type cubic (space group $Fm\bar{3}m$) structure of PbS



Model of cubic (space group $Fm\bar{3}m$) structure of PbS nanofilm

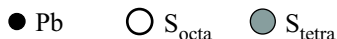


Рис.4. Кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структура B1 сульфида свинца (верхний рисунок) и модель кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуры нанопленки PbS (нижний рисунок) со статистическим (без дальнего порядка) размещением атомов серы S в октаэдрических и тетраэдрических междуузлиях. Размещение части атомов S в тетраэдрических междуузлиях приводит к некоторому увеличению периода решетки по сравнению с периодом решетки a_{B1} сульфида свинца со структурой B1 и возникновению микронапряжений

ким образом, новая кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза сульфида свинца наблюдается только в тонкой наноструктурированной пленке.

Авторы признательны Н.С. Кожевниковой за помощь в синтезе пленок и А. Магерлю (A. Magerl) за предоставленную возможность проведения дифракционного эксперимента. Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант # 09-03-00039а) за финансовую поддержку работы.

1. G. Bauer and H. Clemens, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S122 (1990).
2. H. Preier, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S12 (1990).
3. А. А. Ремпель, *Успехи химии* **76**, 474 (2007).
4. J. Zhang, L. Sun, S. Liao, and C. Yan, *Solid State Commun.* **124**, 45 (2002).
5. H. Metin and R. Esen, *J. Cryst. Growth* **258**, 141 (2003).
6. G. S. Wu, X. Y. Yuan, T. Xie et al., *Mat. Letters* **58**, 794 (2004).
7. А. С. Ворох, А. А. Ремпель, *ФТТ* **49**, 143 (2007).
8. А. С. Ворох, А. А. Ремпель, *Докл. Акад. Наук (физика)* **413**, 743 (2007).
9. А. А. Rempel, N. S. Kozhevnikova, A. J. G. Leenaers, and S. van den Berghe, *J. Cryst. Growth* **280**, 300 (2005).
10. S. Seghaier, N. Camoun, R. Brini, and A. B. Amara, *Mater. Chem. Phys.* **97**, 71 (2006).
11. S. B. Qadri, A. Singh, and M. Yousuf, *Thin Solid Films* **431-432**, 506 (2003).
12. Н. С. Кожевникова, А. А. Ремпель, *Физическая химия водных растворов*, Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2006.
13. *Philips Analytical*, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 538 (2001).
14. R. W. Morton, D. E. Simon, J. J. Gislason, and S. Taylor, *Advances in X-ray Analysis* **46**, 80 (2003).
15. *X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical*, B. V. © Koninklijke Philips Electronics N.V.
16. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, 2-е изд., М.: Физматлит, 2007.
17. W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc. London A* **62**, 741 (1949).
18. W. H. Hall and G. K. Williamson, *Proc. Phys. Soc. London B* **64**, 937 (1951).
19. А. И. Гусев, А. С. Курлов, *Металлофизика и новейшие технологии* **30**, 679 (2008).
20. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
21. А. И. Гусев, Д. А. Давыдов, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 119 (2008).
22. Д. А. Давыдов, А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **135**, 301 (2009).
23. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd Edit, Ithaca, Cornell University Press, 1960.