

УДК 538.911

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
НАНОКРИСТАЛЛОВ CuS,
СФОРМИРОВАННЫХ В ПЛЁНКАХ ЛЕНГМЮРА — БЛОДЖЕТТ***

**А. К. Гутаковский^{1,2}, Л. Л. Свешникова¹, С. А. Бацанов¹,
Н. А. Ерюков¹**

¹*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*

²*Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
E-mail: gut@isp.nsc.ru*

С помощью высокоразрешающей электронной микроскопии исследованы морфология и структура кристаллов CuS, образующихся при сульфидировании плёнок бегената меди, полученных по методу Ленгмюра — Блоджетт (ЛБ). Средний размер таких кристаллов составляет около 3 нм и увеличивается примерно в 2,2 раза после отжига при температуре 150 °С и выше. Из анализа межплоскостных расстояний установлено, что в диапазоне температур отжига 150–200 °С нанокристаллы CuS имеют гексагональную кристаллическую решётку типа $R\bar{6}_3/mmc$ с параметрами $a = 0,38$ нм и $c = 1,64$ нм. При температурах отжига 250 °С и выше помимо нанокристаллов CuS начинается формирование кристаллической фазы Cu₂S. При этом доля фазы растёт с повышением температуры отжига. Нанокристаллы Cu₂S имеют гексагональный тип кристаллической решётки с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ и параметрами ячейки $a = 0,39$ нм и $c = 0,68$ нм. С помощью локального анализа спектров характеристического рентгеновского излучения выполнена количественная оценка содержания меди и серы в отдельных нанокристаллах CuS и Cu₂S.

Ключевые слова: плёнки Ленгмюра — Блоджетт, высокоразрешающая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский анализ, кристаллическая структура, нанокристаллы сульфида меди.

Введение. Нанокристаллы в диэлектрических матрицах являются перспективным материалом в качестве активных сред для фотоприёмников, электролюминесцентных излучателей и т. д. В большинстве случаев для получения таких структур применяются сложные и дорогостоящие методы: молекулярно-лучевая эпитаксия, электронно-лучевая и фотолитография и т. д. В то же время существуют альтернативные простые и менее затратные методы получения подобных структур, такие как метод Ленгмюра — Блоджетт (ЛБ). Особенность метода ЛБ заключается в возможности организовать молекулярную двумерную систему с упорядоченными массивами нанокристаллов фактически любой пространственной плотности на различных поверхностях, включая подложки со структурированной поверхностью и гибкие подложки [1]. Кроме того, технология ЛБ позволяет синтезировать целый ряд нанокристаллов сульфидов металлов (CuS, PbS, CdZnS) и оксидов (ZnO), энергии межзонных переходов которых лежат в диапазоне от видимой до ультрафиолетовой областей спектра.

Оптические и электронные свойства полупроводникового нанокристалла существенно отличаются от свойств макрокристаллического вещества и зависят от размера частицы (эффект размерного квантования) [2–4]. Такие материалы дают возможность управ-

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-02-12124, № 12-02-31412).

лять их оптическими и электронными свойствами, изменяя состав, размеры частиц и их структуру.

Система медь—сера исследовалась различными авторами, при этом данные разных авторов не вполне соответствуют друг другу [5]. Стехиометрический состав сульфида меди колеблется в широком диапазоне: от Cu_2S до CuS_2 , включая такие промежуточные фазы, как CuS , $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,79-1,765}\text{S}$ [6]. В зависимости от стехиометрии и морфологии частиц изменяются их электрофизические свойства от полупроводниковых до металлических. Благодаря этому сульфид меди является перспективным материалом для создания светоизлучающих приборов оптоэлектроники и, кроме того, интересен как полупроводник p -типа в солнечных элементах и как суперионный катодный материал в литиевых аккумуляторах.

Сведения о диаграмме состояния Cu—S , об образующихся соединениях, термодинамических, физических и химических свойствах сульфидов в твёрдом состоянии широко представлены в литературе [7–11]. Однако в связи с существованием большого числа полиморфных, в том числе метастабильных, модификаций с относительно широкими областями гомогенности и твёрдых растворов, до сих пор не установлены факторы, определяющие как стехиометрию, так и морфологию, и структуру этих сульфидов при различных методах синтеза. Анализ литературы показывает, что большая часть работ посвящена изучению зависимостей электронно-оптических свойств CuS от условий синтеза и меньшая часть — исследованиям структурно-морфологических особенностей этих материалов. Отсутствуют структурные данные о нанокристаллах CuS , приготовленных по технологии ЛБ. В Институте физики полупроводников СО РАН была разработана оригинальная методика получения полупроводниковых нанокристаллов CdS , PbS , ZnS при взаимодействии газообразного сероводорода с плёнками ЛБ бегенатов Pb , Cd , Zn , изучены их кристаллическая структура и распределение по размерам методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), обратного резерфордского рассеяния, рентгеновской и УФ-спектроскопии [12]. В данной работе эта технология использована для формирования нанокристаллов сульфида меди.

Целью предлагаемой работы являлось исследование с помощью аналитической высококоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) морфологии и структуры кристаллов CuS , образующихся при сульфидировании плёнок бегената меди, полученных по методу ЛБ и отожжённых при температурах 150–300 °С.

Методика эксперимента. Метод ЛБ подробно описан в [13]. Преимущество метода состоит в том, что он позволяет без значительных экономических затрат получать моно- и мультимолекулярные слои органических веществ на различных твёрдых поверхностях и строго контролировать толщину и структуру плёнок в процессе их формирования [14, 15]. Толщину плёнок ЛБ можно прецизионно варьировать от долей до сотен нанометров.

Для получения нанокристаллов CuS выращивали плёнки ЛБ бегената меди толщиной 14 монослоёв. Для создания монослоёв на поверхности жидкой субфазы наносили раствор бегеновой кислоты в гексане с концентрацией 0,1–0,2 мг/мл. В качестве субфазы использовался раствор CuSO_4 ($4 \cdot 10^{-4}$ М, $\text{pH} = 5,0$). Перенос монослоёв осуществлялся по Y -типу при поверхностном давлении 30 мН/м² и температуре 22–23 °С. Плёнки наносили на стандартные электронно-микроскопические Au -сетки, покрытые углеродом. Толщина аморфной матрицы исследуемых образцов составляла $\sim(10-30)$ нм. Сульфидирование плёнок проводили газообразным сероводородом при давлении 50–100 торр и температуре 25–30 °С. В зависимости от состава плёнок оно длилось 1–2 часа. В результате реакции $\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$ формировались нанокристаллы CuS , распределённые в матрице бегеновой кислоты. Для удаления органической матрицы плёнки отжигали в атмосфере аргона в течение 2 часов. Температура отжига в разных экспериментах варьировалась от 150 до 300 °С.

Основным методом структурного анализа нанокристаллов является аналитическая высокоразрешающая электронная микроскопия, позволяющая получать информацию о структуре, морфологии и химическом составе объекта исследования на атомарном уровне [16–18]. В предлагаемой работе применялись электронные микроскопы высокого разрешения JEM-4000EX (фирма JEOL, Япония) и "Titan 80-300" (фирма FEI, США). Первый из них снабжён полюсным наконечником объективной линзы ультравысокого разрешения UHR-40H, обеспечивающим разрешающую способность «по точкам» 0,16 нм. Второй снабжён встроенными в колонну корректором сферической аберрации и энергодисперсионным спектрометром рентгеновского излучения (EDAX — Energy Dispersive Analysis of X-ray). Исследования структуры проводились в режиме ВРЭМ, локальный химический анализ — в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). Диаметр электронного пучка в режиме СПЭМ составлял около 0,2 нм. Время записи EDAX-спектра с участка образца 5×5 нм с шагом 0,1 нм составляло около 30 мин. При записи EDAX-спектров использовалась система коррекции дрейфа образца.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показано ВРЭМ-изображение и картина микродифракции нанокристаллического порошка CuS с известной стехиометрией и кристаллической структурой. Кольца на картине микродифракции, диаметр которых возрастает в направлении от 1 до 6, соответствуют следующим межплоскостным расстояниям в кристалле CuS: 0,31; 0,28; 0,23; 0,19; 0,17 и 0,16 нм. Эти данные использовались в дальнейшем для калибровки экспериментальных картин электронной дифракции.

Следует отметить, что на картинах микродифракции электронов в отличие от рентгеновских дифрактограмм порошковых материалов видны не все разрешённые пространственной группой кристалла дифракционные максимумы, а только те, которые соответствуют наиболее интенсивным отражениям. В частности, на вставке к рис. 1 отчётливо видны рефлексы, соответствующие пикам, относительная интенсивность которых на рентгеновских дифрактограммах выше 23 % [19]. Геометрия атомных плоскостей, визуализируемых на ВРЭМ-изображении, и значения межплоскостных расстояний, определённые из анализа картины микродифракции (вставка на рис. 1), однозначно подтверждают пространственную группу и кристаллическую структуру тестового порошка CuS: гексагональная кристаллическая решётка типа $R\bar{6}_3/mmc$ с параметрами $a = 0,38$ нм и $c = 1,64$ нм [19].

Далее приведены результаты исследований нанокристаллов CuS, сформированных в плёнках ЛБ бегената меди, толщина которых во всех экспериментах составляла 14 монослоёв (около 40 нм).

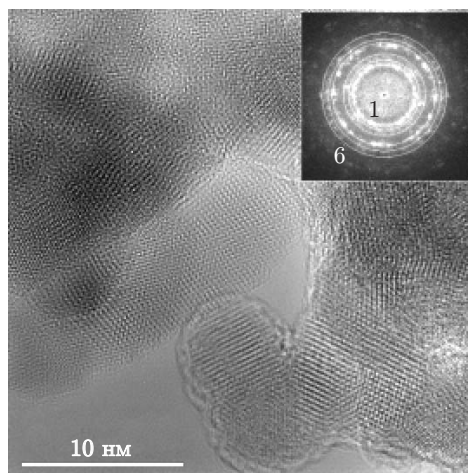


Рис. 1. Нанокристаллы тестового порошка CuS и соответствующая картина микродифракции электронов (на вставке)

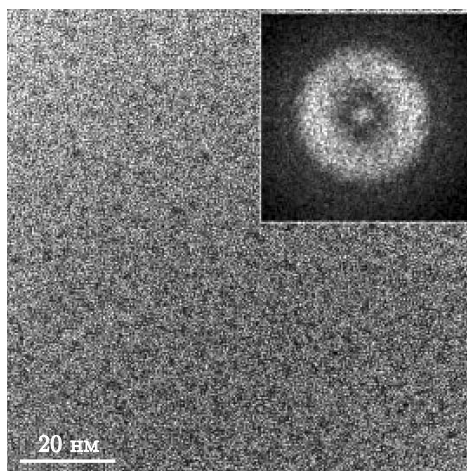


Рис. 2. Наночастицы после сульфидирования плёнок ЛБ при температуре 25 °С в течение 100 мин. На вставке дан фурье-спектр ВРЭМ-изображения (аналог микродифракции)

На рис. 2 показано ВРЭМ-изображение плёнки ЛБ бегената меди после сульфидирования, нанесённой на углеродную подложку. Видно, что визуализируемые на этом изображении в виде более тёмных областей наночастицы по сравнению с фоном не имеют признаков кристалличности. Этот же факт подтверждается фурье-спектром, полученным цифровой обработкой ВРЭМ-изображения. На спектре присутствует только широкое гало, типичное для аморфных материалов. Поэтому можно заключить, что при сульфидировании плёнок ЛБ бегената меди в их объёме формируются наночастицы среднего размера около 3 нм с поверхностной плотностью $\sim 10^{11}$ см⁻². Отжиг этих плёнок в атмосфере аргона при температуре 150 °С приводит к формированию кристаллических наночастиц со средним размером около 7 нм (рис. 3).

Анализ и цифровая обработка ВРЭМ-изображений и сопоставление этих данных с данными исследования тестовых ультрадисперсных порошков CuS позволяют заключить,

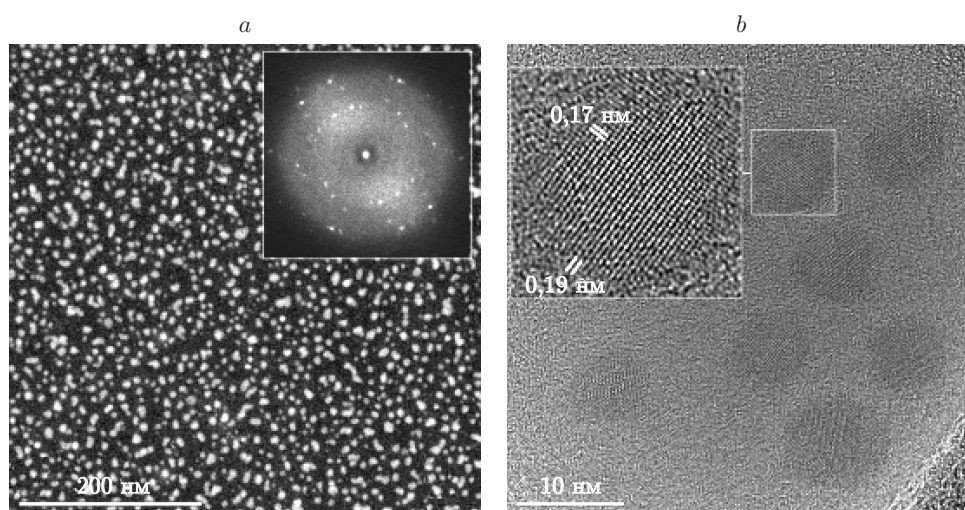


Рис. 3. Нанокристаллы CuS, сформированные в плёнках ЛБ бегената меди после сульфидирования и отжига при температуре 150 °С: *a* — СПЭМ-изображение (вставка — фурье-спектр ВРЭМ-изображения); *b* — ВРЭМ-изображение (фрагмент — увеличенное изображение нанокристалла CuS)

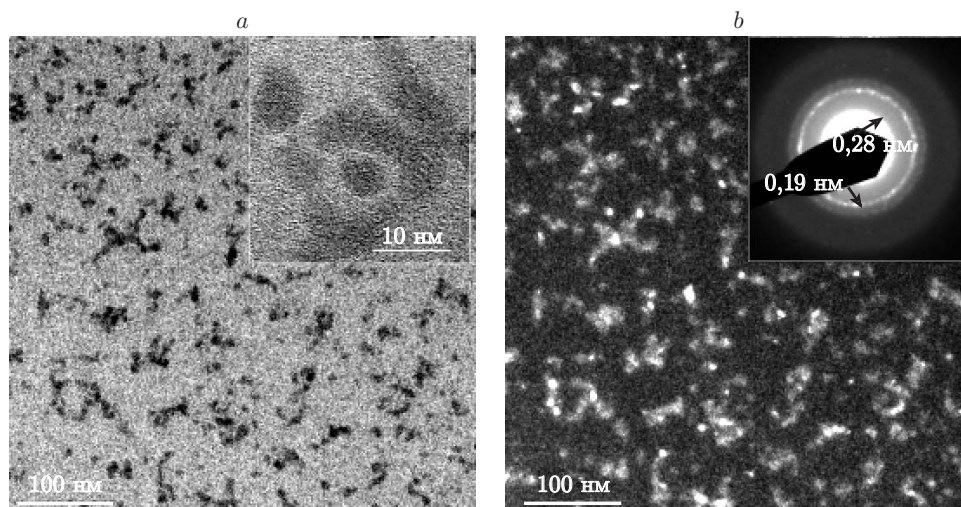


Рис. 4. ПЭМ-изображения нанокристаллов CuS, сформированных в плёнках ЛБ бегената меди после сульфидирования и отжига при температуре 200 °С: *a* — светлопольное (фрагмент — увеличенное изображение конгломерата нанокристаллов); *b* — соответствующее тёмнопольное (вставка — экспериментальная картина микродифракции с указанием характерных межплоскостных расстояний для гексагональных кристаллов CuS)

что в таких условиях формируются нанокристаллы CuS с гексагональным типом кристаллической решётки с параметрами $a = 0,38$ нм и $c = 1,64$ нм.

Увеличение температуры отжига плёнок ЛБ бегената меди до 200 °С не приводит к изменению кристаллической структуры и среднего размера наночастиц (рис. 4), но вызывает коалесценцию отдельных частиц CuS и формирование конгломератов размерами 20–60 нм (см. фрагмент на рис. 4, *a*).

Дальнейшее увеличение температуры отжига до 300 °С практически не сказывается на морфологии отдельных нанокристаллов сульфида меди. Их средний размер и размеры конгломератов остаются примерно такими же, как и после отжига при 200 °С (рис. 5).

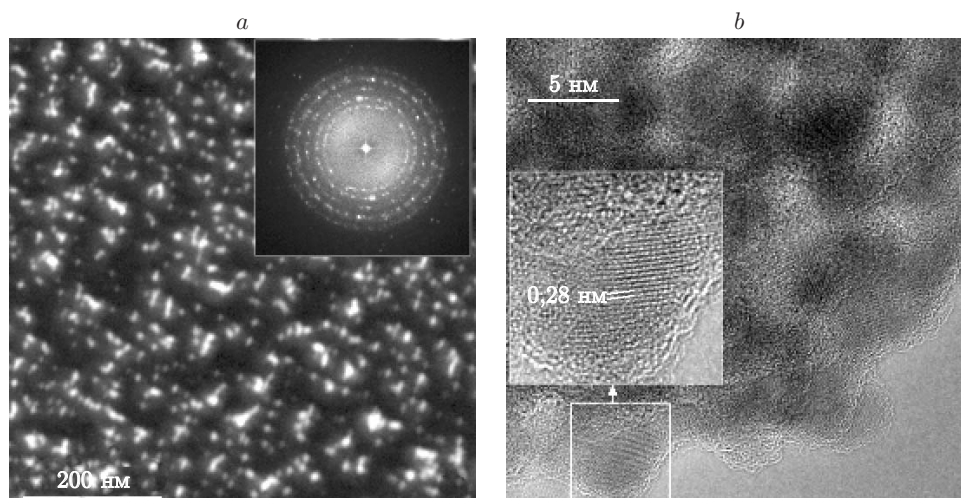


Рис. 5. Нанокристаллы CuS, сформированные в плёнках ЛБ бегената меди после сульфидирования и отжига при температуре 300 °С: *a* — СПЭМ-изображение (вставка — экспериментальная картина микродифракции); *b* — ВРЭМ-изображение (фрагмент — увеличенное изображение нанокристалла Cu₂S)

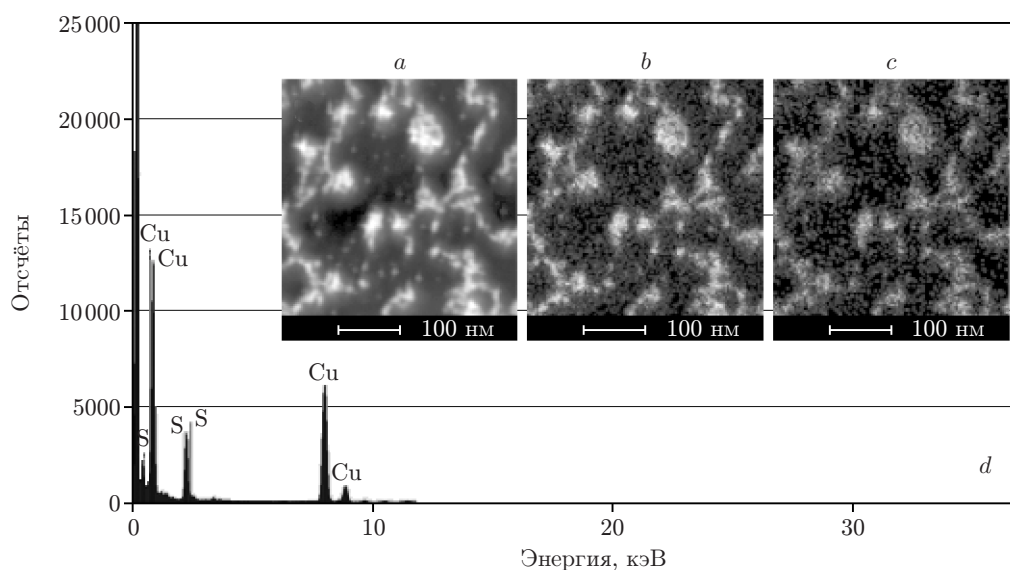


Рис. 6. Карты распределения Cu и S в плёнках ЛБ бегената меди после сульфидирования и отжига при температуре 300 °С: СПЭМ-изображение (a), распределение Cu (b) и S (c), соответствующий спектр характеристического рентгеновского излучения (d)

Но в то же время кардинально изменяется картина микродифракции электронов от этих объектов (ср. фрагменты на рис. 4, b и 5, a).

Логично предположить, что увеличение температуры отжига должно приводить к формированию кристаллов, стехиометрия которых будет смещаться в сторону обогащения меди от CuS до Cu_2S . Межплоскостные расстояния, вычисленные по картинам микродифракции составили 0,29; 0,24; 0,19; 0,17 нм, что с достаточной точностью соответствует межплоскостным расстояниям в гексагональной кристаллической решётке Cu_2S с пространственной группой $\text{P6}_3/\text{mmc}$ и параметрами ячейки $a = 0,39$ нм, $c = 0,68$ нм [20].

Таким образом, можно однозначно утверждать, что отжиг плёнок ЛБ бегената меди при температурах 300 °С и выше приводит к формированию нанокристаллов Cu_2S .

Локальный химический анализ элементного состава исследованных объектов методом EDAX подтверждает образование нанокристаллов сульфида меди, сформированных в плёнках ЛБ бегената меди после сульфидирования и отжига при температуре 150–300 °С. На рис. 6, a показано СПЭМ-изображение области, содержащей отдельные нанокристаллы и их конгломераты, и соответствующий интегральный EDAX-спектр (рис. 6, d). Оценочный количественный анализ химического состава отдельных нанокристаллов показал, что отношение атомного содержания меди к атомному содержанию серы изменяется от 1/1 в системах, отожжённых при температурах 150 и 200 °С, до 2/1 — при 300 °С. Более точный количественный анализ осложняется малыми размерами нанокристаллов.

Заключение. С помощью высокоразрешающей электронной микроскопии исследованы морфология и атомная структура кристаллов сульфида меди, образующихся при сульфидировании плёнок бегената меди, полученных по методу Ленгмюра — Блуджетт и отожжённых в различных условиях. Установлено, что оптимальной температурой отжига для формирования массивов нанокристаллов CuS с минимальной дисперсией по размерам является 150 °С. Повышение температуры отжига выше 200 °С приводит, во-первых, к увеличению дисперсии по размерам формирующихся нанокристаллов, во-вторых, к образованию конгломератов нанокристаллов, в-третьих, к возникновению нанокристаллов с пониженным содержанием серы, в частности Cu_2S .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Zapan R., Ray A. K., Hassan A. K.** Electrical characterisation of stearic acid/eicosylamine alternate layer Langmuir — Blodgett films incorporating CdS nanoparticles // *Thin Solid Films*. 2007. **515**, N 7. P. 3956–3961.
2. **Esaki L., Tsu R.** Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors // *IBM Journ. Res. and Develop.* 1970. **14**, N 1. P. 61–65.
3. **Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В.** Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках — новый подход к формированию свойств материалов // *Физика и техника полупроводников*. 1998. **32**, № 5. С. 513–522.
4. **Нанотехнологии** в полупроводниковой электронике /Под ред. А. Л. Асеева. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 367 с.
5. **Полупроводниковые** халькогениды и сплавы на их основе /Под ред. Н. Х. Абрикосова. М.: Наука, 1975. 219 с.
6. **Уэллс А.** Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. 203 с.
7. **Воган Д., Крейг Дж.** Химия сульфидных материалов. М.: Мир, 1981. 575 с.
8. **Самсонов Г. В., Дроздова С. В.** Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. 304 с.
9. **Дриц М. Е., Бочвар Н. Р., Гузей Л. С. и др.** Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. М.: Наука, 1979. 248 с.
10. **Костов И., Минчева-Стефанова Й.** Сульфидные минералы. М.: Мир, 1984. 281 с.
11. **Морачевский А. Г., Рябко А. Г., Цемехман Л. Ш.** Термодинамика системы медь—сера. С.-Пб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. 134 с.
12. **Гутаковский А. К., Покровский Л. Д., Репинский С. М., Свешникова Л. Л.** Исследование структуры нанокластеров сульфидов кадмия и свинца в матрице пленок Ленгмюра — Блоджетт // *Журнал структурной химии*. 1999. **40**, № 3. С. 589–592.
13. **Ковальчук М. В., Клечковская В. В., Фейгин Л. А.** Молекулярный конструктор Ленгмюра — Блоджетт // *Природа*. 2003. № 11. С. 11–19.
14. **Блинов Л. М.** Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // *Успехи химии*. 1983. **52**, вып. 8. С. 713–735.
15. **Блинов Л. М.** Ленгмюровские пленки // *УФН*. 1988. **155**, вып. 3. С. 433–480.
16. **Bakker H., Bleeker A., Mul P.** Design and performance of an ultra-high-resolution 300kV microscope // *Ultramicroscopy*. 1996. **64**. P. 17–34.
17. **Спенс Дж.** Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения: Пер. с англ. под ред. В. Н. Рожанского. М.: Наука, 1986. 320 с.
18. **Reimer L.** *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Berlin — Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. Springer Series in Optical Science. Vol. 36. 521 p.
19. **Calvert L. D., Flippen-Anderson J. L., Hubbard C. R. et al.** Grant-in-Aid > Appendix 3: The Standard Data Form for Powder Diffraction // *ICDD Grant-in-Aid*, 1973. URL: <http://www.icdd.com/grants/append3.htm> (дата обращения: 2.07.2013).
20. **Andreev O. V., Ruseikina A. V.** Cu₂S-EuS phase diagram // *Russian Journ. Inorganic Chemistry*. 2012. **57**, Is. 11. P. 1502–1507.

Поступила в редакцию 2 июля 2013 г.