

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА СВИНЦА В ПЛАЗМЕ НА СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ОТРАЖЕНИЯ

© 2022 г. С. П. Зимин^{a, b, *}, Н. Н. Колесников^c, М. С. Тиванов^{d, **}, Л. С. Ляшенко^d,
И. И. Амиров^a, В. В. Наумов^a, Е. С. Горлачев^a

^aЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, 150007 Россия

^bЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

^cИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^dФизический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь

*e-mail: zimmin@uniyar.ac.ru

**e-mail: michael.tivanov@gmail.com

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

Проведено исследование спектров оптического отражения (250–2500 нм) поверхности кристаллов сульфида свинца в исходном состоянии и после формирования однородного ансамбля наноструктур. Монокристаллы PbS были выращены методом вертикальной зонной плавки и имели ориентацию [100] вдоль оси роста. Наноструктурирование поверхности осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления при энергии ионов ~200 эВ. В результате плазменной обработки был сформирован однородный массив ступенчатых наноструктур сульфида свинца высотой до 140 нм с крестообразными основаниями, имеющими боковые ортогональные элементы длиной 20–60 нм, ориентированные в направлениях (100). Обнаружено, что спектры зеркального и диффузного отражения для исходной и наноструктурированной в аргоновой плазме поверхности кристаллов (100) PbS существенно отличаются. С помощью теории Кубелки–Мунка диффузного отражения и теории Кумара зеркального отражения определено значение ширины запрещенной зоны для наноструктурированной поверхности кристаллов (100) PbS, которое составило 3.45–3.47 эВ, что превосходит значение для исходной поверхности сульфида свинца ~0.4 эВ.

Ключевые слова: сульфид свинца, ионно-плазменная обработка, наноструктуры, спектры оптического отражения, квантово-размерные эффекты.

DOI: 10.31857/S1028096022020194

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид свинца PbS является одним из перспективных материалов полупроводникового материаловедения. Обладая шириной запрещенной зоны 0.4 эВ при 300 К, PbS широко используется при изготовлении детекторов ИК-диапазона, газовых сенсоров, тонкопленочных транзисторов, элементов фотовольтаики и т.д. [1–3]. Малые значения эффективных масс носителей заряда и высокая величина диэлектрической проницаемости в сульфиде свинца приводят к большому значению борновского радиуса экситона (18 нм), что позволяет реализовывать квантовые размерные эффекты в наночастицах достаточно больших размеров. За счет размерного квантования ширина запрещенной зоны PbS может быть увеличена

до 5.2 эВ [4]. В последние два десятилетия наблюдается большой интерес к разработке методов наноструктурирования PbS для применения в новых приборах альтернативной энергетики, в термоэлектрических системах, в устройствах опто- и наноэлектроники [5–8]. Среди различных методов наноструктурирования халькогенидов свинца хорошо зарекомендовали себя методы ионно-плазменной обработки, описанные в обзоре [9].

Целью данной работы является формирование ансамбля наноструктур на поверхности монокристаллических пластин (100) PbS путем плазменной обработки и установление оптических характеристик наноструктурированной поверхности в сравнении с исходным монокристаллическим состоянием.

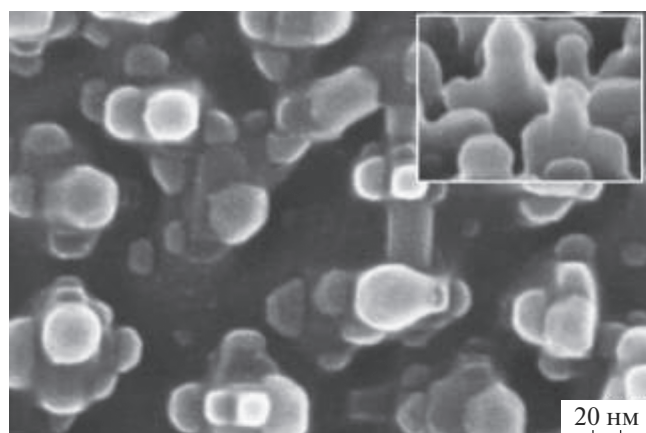


Рис. 1. РЭМ-изображение наноструктурированной в плазме аргона поверхности кристалла (100) PbS. На вставке приведен снимок поверхности под углом 70° в том же масштабе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы сульфида свинца были выращены методом вертикальной зонной плавки в среде аргона при давлении 1.2 МПа и скорости перемещения зоны 2 мм/ч. Полученные монокристаллы PbS имели кристаллографическое направление [100] вдоль оси роста, химический состав характеризовался небольшим отклонением в сторону металла (S – 49.05 ат. %, Pb – 50.95 ат. %). Слиток раскалывали перпендикулярно оси роста на пластины, поверхность которых подвергали механической полировке с последующей химической очисткой. Наноструктурирование поверхности пластин осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления со следующими режимами обработки: расход аргона 10 нсм³/мин, рабочее давление в реакторе 0.07 Па, ВЧ-мощность на индукторе 800 Вт, мощность ВЧ-смещения на алюминиевом подложкодержателе 200 Вт. Энергия ионов Ag⁺ составляла ~200 эВ, плазменная обработка проводилась в два последовательных этапа продолжительностью 2 и 3 мин.

Морфология поверхности определялась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss) в режиме регистрации вторичных электронов (детектор In-Lens). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS TII). Возбуждение осуществлялось твердотельным лазером в непрерывном режиме с длиной волны 532 нм и оптической мощностью ~200 мкВт. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образ-

ца в пятно диаметром ~0.6 мкм. Спектры КРС регистрировались в диапазоне 50–700 см⁻¹ со спектральным разрешением не хуже 3 см⁻¹. Спектры диффузного оптического отражения были получены с помощью спектрофотометра Lambda 1050 UV/Vis/NiR (Perkin Elmer) с использованием интегрирующей сферы, спектры зеркального оптического отражения были получены с помощью спектрофотометров Lambda 1050 UV/Vis/NiR (Perkin Elmer) и Photon RT (EssentOptics). Спектры отражения регистрировались со спектральным разрешением не хуже 5 нм в диапазоне длин волн 250–2500 нм в неполяризованном свете. Размер пучка оптического излучения на поверхности исследуемого образца составлял около 5 × 5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии ансамбля ступенчатых наноструктур с крестообразными основаниями, сформированного плазменной обработкой, приведены на рис. 1. На вершинах элементов наноструктур, образующих вторую ступень по центру крестообразных оснований, находятся свинцовые квазисферические капли. Общая высота наноструктур достигает 140 нм, размеры свинцовых капель на вершине варьируются в пределах 25–70 нм. Длины и высоты боковых элементов в направлениях <100> находятся в диапазоне 20–60 нм, поверхностная плотность наноструктур составляет 5×10^9 см⁻².

На рис. 2 приведены спектры КРС поверхности кристаллов (100) PbS в исходном состоянии и после наноструктурирования в аргоновой плазме. Деконволюция спектров КРС, выполненная в приближении Лоренца, демонстрирует наличие пиков, характерных для PbS, PbO·PbSO₄ и PbO (табл. 1) [10–17]. Линии КРС, характерные для PbS, наблюдаются как до, так и после ионно-плазменной обработки поверхности. Для пиков КРС PbS плазменная обработка приводит к наибольшему увеличению интенсивности линии 271/281 см⁻¹ – в 3.5 раза, которой, помимо фазы PbS [12], могут быть приписаны фазы PbO·PbSO₄ [13] и PbO [14, 16].

Увеличение интенсивности линии на 407 см⁻¹ наблюдалось также в работе [11] при измельчении порошка PbS до десятков нанометров, а в работах [13, 14] данная линия приписывалась фазам PbO·PbSO₄ или PbO. Возникающая после ионно-плазменной обработки линия на 533 см⁻¹, согласно [17], соответствует нанокристаллическому α-PbO. Таким образом, данные спектроскопии КРС свидетельствуют о том, что на нано-

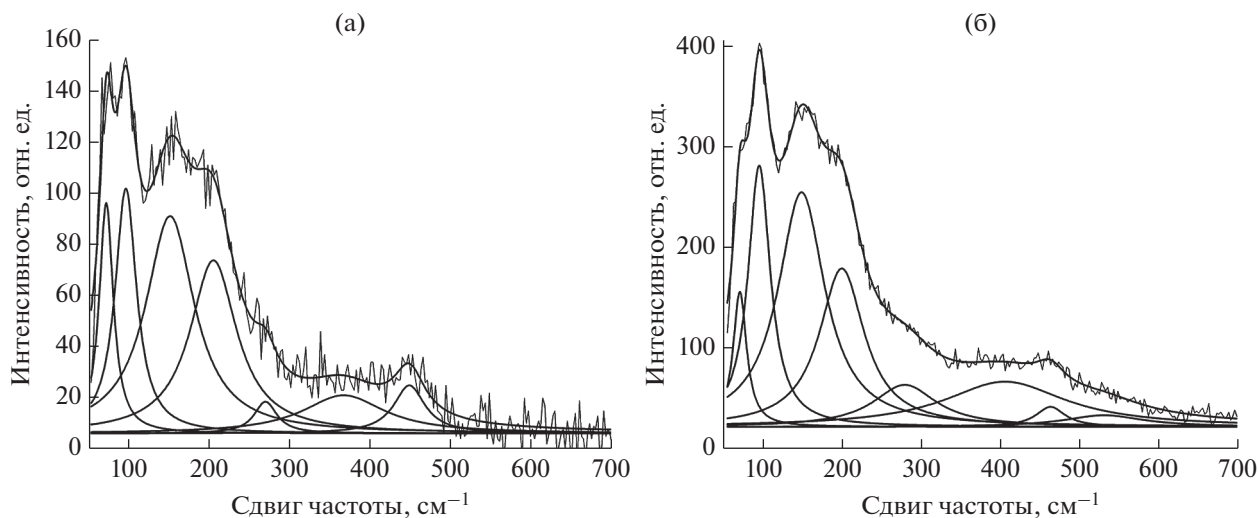


Рис. 2. Спектры КРС исходной (а) и наноструктурированной в плазме аргона (б) поверхности кристаллов (100) PbS.

структурированной в результате обработки в аргоновой плазме поверхности пластин PbS при хранении в атмосфере воздуха происходит интенсификация процессов окисления с образованием фаз $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ и PbO .

Спектральные зависимости коэффициентов зеркального и диффузного отражения R исходной и наноструктурированной в аргоновой плазме поверхности кристаллов (100) PbS приведены на рис. 3. Как для исходной, так и для наноструктурированной поверхности коэффициент зеркального отражения не зависит от угла падения излучения (от 8° до 64°), что характерно для поверхности, геометрические размеры структурных элементов которой существенно меньше длины волны падающего

света. Кроме того, спектры зеркального и диффузного отражения в ИК- и видимом диапазонах совпадают, заметная составляющая рассеянного излучения наблюдается только в УФ-диапазоне.

Кривая спектральной зависимости коэффициента зеркального отражения исходной поверхности кристаллов имеет выраженный широкий пик на 365 нм (3.4 эВ) и менее выраженный пик на 690 нм (1.8 эВ) со значениями коэффициентов отражения 46% и 41% в максимуме соответственно. Указанные пики по энергетическому положению соответствуют известным экспериментально наблюдаемым пикам E_1 и E_2 сульфида свинца в спектрах отражения и энергетическим зазорам для разрешенных вертикальных электронных пе-

Таблица 1. Наблюдаемые линии КРС для исходной и наноструктурированной в плазме аргона поверхности кристаллов (100) PbS: P – положение линии, $FWHM$ – ширина на полувысоте, I – интенсивность

Наблюдаемые линии						Литературные данные		
Исходная поверхность			Наноструктурированная в аргоновой плазме поверхность			PbS [10–12]	$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ [13, 14]	PbO [15–17]
$P, \text{см}^{-1}$	$FWHM, \text{см}^{-1}$	$I, \text{отн.ед.}$	$P, \text{см}^{-1}$	$FWHM, \text{см}^{-1}$	$I, \text{отн.ед.}$	$P, \text{см}^{-1}$	$P, \text{см}^{-1}$	$P, \text{см}^{-1}$
73	22	90	73	21	135	–	–	71
97	32	96	98	34	260	96	–	–
152	74	85	151	72	233	151/156	–	–
206	71	68	202	69	157	205	–	–
271	34	12	281	97	42	287	285	282/286
368	124	15	–	–	–	384	–	–
–	–	–	407	186	45	420	427	–
450	47	19	465	45	20	456/462/476	–	–
–	–	–	533	122	12	–	–	530

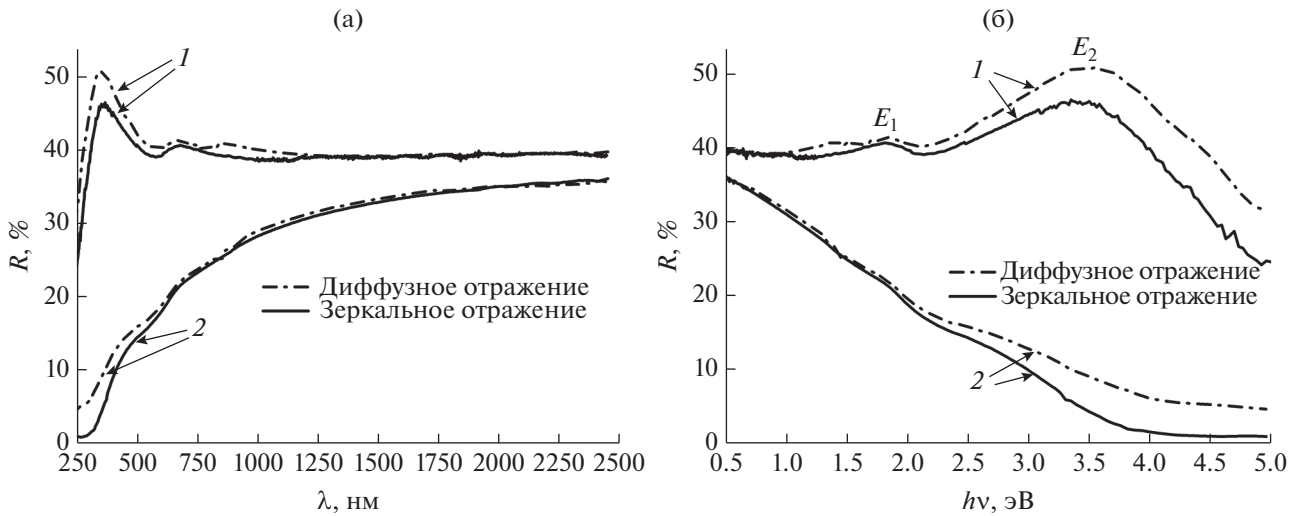


Рис. 3. Спектры зеркального (8°) и диффузного отражения поверхности кристаллов (100) PbS в шкале длин волн (а) и энергий (б): 1 – исходная, 2 – наноструктурированная в плазме аргона.

переходов в вырожденной точке L зоны Бриллюэна [18, 19]. В области 900–2500 нм значение коэффициента отражения меняется незначительно, составляя $\sim 39\%$.

Наноструктурирование поверхности кристаллов (100) PbS приводит к существенным изменениям спектров зеркального и диффузного отражения (рис. 3): исчезают характерные для спектров отражения PbS пики E_1 и E_2 , уменьшаются значения коэффициентов зеркального и диффузного отражения во всем исследованном диапазоне. Для диффузного отражения функция Кубелки–Мунка [20]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R},$$

пропорциональна показателю поглощения, что позволяет по линейной части зависимости $(F(R)hv)^2$ от энергии фотона hv для прямозонного полупроводникового материала определить ширину запрещенной зоны E_g [21, 22]. Значение E_g для исходной поверхности кристаллов (100) PbS, полученное с помощью функции Кубелки–Мунка в координатах Тауца, составило ~ 0.4 эВ (рис. 4), что соответствует известному значению E_g для объемного PbS [23, 24]. Энергии электронных переходов E_1 и E_2 в точке L зоны Бриллюэна соответствуют двум критическим точкам кривой $(F(R)hv)^2$ (рис. 4).

Значение E_g для наноструктурированной в аргоновой плазме поверхности кристалла (100) PbS, аналогично определенное из спектра диффузного отражения согласно теории Кубелки–Мунка (рис. 5а), составило 3.45 эВ, что существенно пре-

вышает значение для исходной поверхности. Для определения значения E_g из спектра зеркального отражения наноструктурированной поверхности PbS воспользуемся теорией Кумара [25, 26], поскольку спектр отражения в этом случае близок к форме “ступеньки” [27, 28]. Значение E_g , определенное из спектра зеркального отражения по линейной части зависимости

$$\left[hv \ln \left(\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}} \right) \right]^2$$

от hv в предположении прямозонных переходов, составило 3.47 эВ (рис. 5б), подтверждая резуль-

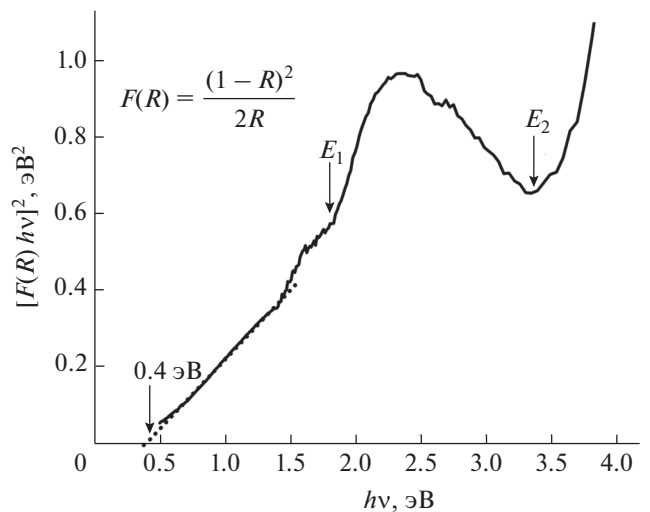


Рис. 4. Функция Кубелки–Мунка диффузного отражения исходной поверхности кристаллов (100) PbS в координатах Тауца.

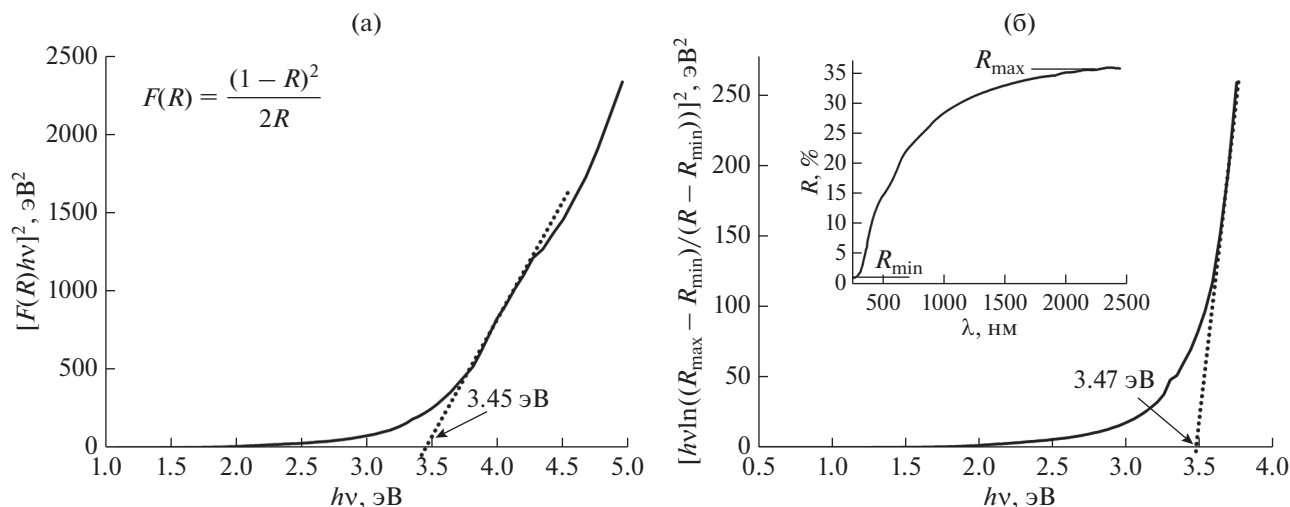


Рис. 5. Функции Кубелки–Мунка диффузного отражения (а) и Кумара зеркального отражения (б) наноструктурированной в плазме аргона поверхности кристаллов (100) PbS в координатах Тауца.

тат, полученный из спектра диффузного отражения. Таким образом, для наноструктурированной в плазме аргона поверхности (100) PbS из спектров диффузного и зеркального отражения получено значение $E_g \sim 3.45\text{--}3.47$ эВ, существенно превышающее значение E_g для объемного PbS. Близкие значения E_g были получены в работе [24] – 3.36 эВ для нанокристаллов PbS размером 10–15 нм, и в работе [29] – 3.35 эВ для наночастиц PbS размером менее 10 нм.

Наблюдаемое значительное увеличение ширины запрещенной зоны до значения $E_g \sim 3.45\text{--}3.47$ эВ

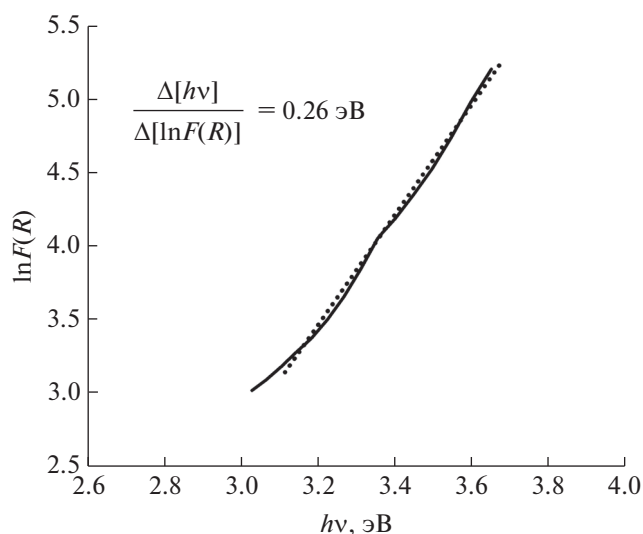


Рис. 6. Зависимость $\ln F(R)$ от энергии фотона $h\nu$ для наноструктурированной в плазме аргона поверхности кристаллов (100) PbS.

для поверхности кристалла (100) PbS, представляющей собой ансамбль ступенчатых наноструктур сложной формы с ортогонально ориентированными крестообразными основаниями с элементами размерами 20–60 нм, можно связать с эффектом размерного квантования [4]. Поскольку, согласно литературным данным, близкие значения E_g наблюдаются для существенно меньших по размеру наноструктур PbS [4, 24, 29], то с учетом полученных данных спектроскопии КРС можно предположить, что после плазменной обработки поверхности кристаллов (100) PbS при выносе в атмосферу воздуха формируются покрытые оболочкой PbO·PbSO₄/PbO наноструктуры PbS. Формирование оксидной оболочки приводит к тому, что эффективный размер наноструктур PbS меньше наблюдаемого с помощью РЭМ и меньше величины боровского радиуса экситона, что приводит к квантово-размерному эффекту для относительно толстых наноструктур [30].

В области края поглощения функция Кубелки–Мунка подчиняется правилу Урбаха (рис. 6), т.е. показатель поглощения наноструктурированной поверхности растет экспоненциально с увеличением энергии падающего фотона. Это свидетельствует о некотором структурном несовершенстве полученных наноструктур (наличие “хвоста” Урбаха), однако невысокое значение энергии Урбаха (~0.26 эВ) позволяет считать ансамбль наноструктур на поверхности достаточно однородным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что в процессе обработки поверхности кри-

сталлов (100) PbS в аргоновой плазме формируется однородный массив ступенчатых наноструктур сульфида свинца с крестообразными основаниями. Данные спектроскопии КРС свидетельствуют о том, что после плазменной обработки и последующего хранения на воздухе имеют место интенсивные процессы окисления наноструктурированной поверхности с формированием фаз PbO-PbSO₄ и PbO. Обнаружено, что спектры зеркального и диффузного отражения для исходной и наноструктурированной в аргоновой плазме поверхности кристаллов (100) PbS имеют существенные различия. С помощью теории Кубелки–Мунка диффузного отражения и теории Кумара зеркального отражения определено значение ширины запрещенной зоны для наноструктурированной поверхности кристаллов (100) PbS, составляющее 3.45–3.47 эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны, превосходящее значение для исходной поверхности сульфида свинца ~0.4 эВ, может быть объяснено размерными эффектами в сульфиде свинца для системы “наночастицы PbS + оксидная оболочка”.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0002, Государственного задания ИФТТ РАН Минобрнауки РФ, инициативной НИР ЯрГУ и Государственной программы научных исследований РБ “Материаловедение, новые материалы и технологии”.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 383 с.
2. Fu T. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2009. V. 140. № 1. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.075>
3. Carrillo-Castillo A., Salas-Villasenor A., Mejia I., Aguirre-Tostado S. Gnade B.E., Quevedo-López M.A. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 7. P. 3107. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.12.016>
4. Thielsch R., Böhme T., Reiche R., Schläfer D., Bauer H.-D., Böttcher H. // Nanostructured Mater. 1998. V. 10. № 2. P. 131. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00056-7)
5. Blachowicz T., Ehrmann A. // Appl. Sci. 2020. V. 10. P. 1743. <https://doi.org/10.3390/app10051743>
6. Sukharevska N., Bederak D., Goossens V.M., Momand J., Duim H., Dirin D.N., Kovalenko M.V., Kooi B.J., Loi M.A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 5195. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18204>
7. Ibáñez M., Luo Z., Genç A., Piveteau L., Ortega S., Cadavid D., Dobrožhan O., Liu Y., Nachtegaal M., Zebardjadi M., Arbiol J., Kovalenko M.V., Cabot A. // Nat. Comm. 2016. V. 7. P. 10766. <https://doi.org/10.1038/ncomms10766>
8. Zhang X., Chen Y., Lian L., Zhang Z., Liu Y., Song L., Geng C., Zhang J., Xu S. // Nano Res. 2021. V. 14. № 3. P. 628. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3081-5>
9. Zimin S., Gorlachev E., Amirov I., Inductively Coupled Plasma Sputtering: Structure of IV-VI Semiconductors, in Encyclopedia of Plasma Technology / Ed. J. Leon Shohet. N.Y.: Taylor and Francis Group, CRC Press, 2017.
10. Yin P., Zhang R., Zhang Y., Guo L. // International J. Modern Phys. B. 2010. V. 24. P. 3257. <https://doi.org/10.1142/s0217979210066422>
11. Baranov A.V., Bogdanov K.V., Ushakova E.V., Cherevko S.A., Fedorov A.V., Tscharntke S. // Optics and Spectroscopy. 2010. V. 109. № 2. P. 268. <https://doi.org/10.1134/s0030400x10080199>
12. Upadhyaya K.S., Yadav M., Upadhyaya G.K. // Phys. Status Solidi B. 2002. V. 229. № 3. P. 1129. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200202\)229:3<1129:aid-pssb1129>3.0.co;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200202)229:3<1129:aid-pssb1129>3.0.co;2-6)
13. Batonneau Y., Brémard C., Laureyns J., Merlin J.C. // J. Raman Spectroscopy. 2000. V. 31. № 12. P. 1113. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200012\)31:12<1113:aid-jrs653>3.0.co;2-e](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200012)31:12<1113:aid-jrs653>3.0.co;2-e)
14. De Giudici G., Ricci P., Lattanzi P., Anedda A. // American Mineralogist. 2007. V. 92. № 4. P. 518. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2181>
15. Semeniuk O., Csik A., Kökényesi S., Reznik A. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 13. P. 7937. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0998-5>
16. Miyagawa H., Kamiya D., Sato C., Ikegami K. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1023/a:1004421826443>
17. Cortez-Valadez M., Vargas-Ortiz A., Rojas-Blanco L., Arizpe-Chávez H., Flores-Acosta M., Ramírez-Bon R. // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2013. V. 53. P. 146. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.05.006>
18. Cardona M., Greenaway D.L. // Phys. Rev. 1964. V. 133. № 6A. P. A1685. <https://doi.org/10.1103/physrev.133.a1685>
19. Kohn S.E., Yu P.Y., Petroff Y., Shen Y.R., Tsang Y., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. № 4. P. 1477. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.1477>
20. Kubelka P. // J. Optical Society of America. 1948. V. 38. № 5. P. 448. <https://doi.org/10.1364/josa.38.000448>
21. Ullah K., Meng Z.-D., Ye S., Zhu L., Oh W.-C. // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2014. V. 20. № 3.

- P. 1035.
<https://doi.org/10.1016/j.jieec.2013.06.040>
22. *Stanchik A.V., Gremenok V.F., Juskenas R., Tyukhov I.I., Tivanov M.S., Fettkenhauer Ch., Shvartsman V.V., Giraitis R., Hagemann U., Lupascu D.C.* // *Solar Energy*. 2019. V. 178. P. 142.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.12.025>
23. *Nanda K.K., Kruis F.E., Fissan H., Acet M.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 4. P. 2315.
<https://doi.org/10.1063/1.1431429>
24. *Mamiyev Z.Q., Balayeva N.O.* // *Optical Mater.* 2015. V. 46. P. 522.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.05.017>
25. *Kumar V., Sharma S.K., Sharma T., Singh V.* // *Optical Mater.* 1999. V. 12. P. 115.
[https://doi.org/10.1016/s0925-3467\(98\)00052-4](https://doi.org/10.1016/s0925-3467(98)00052-4)
26. *Vipin Kumar J., Gaur M.K., Sharma T.P.* // *J. Optoelectronic and Biomedical Materials*. 2009. V. 1. № 1. P. 52.
27. *Sharma S.K., Kumar L., Sharma T.P.* // *Chalcogenide Lett.* 2008. V. 5. №. 4. P. 73.
28. *Tivanov M., Kaputskaya I., Patryn A., Saad A., Survilo L., Ostretsov E.* // *Electrical Review*. 2016. V. 92. № 9. P. 88.
<https://doi.org/10.15199/48.2016.09.23>
29. *Zaragoza-Palacios B.G., Torres-Duarte A.R., Castillo S.J.* // *Research Square*. 2021. V. 1. P. 1.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-271679/v1>
30. *Jung H., Kuljic R., Stroschio M.A., Dutta M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. № 15. P. 153106.
<https://doi.org/10.1063/1.3400215>

The Effect of the Lead-Sulfide Crystal Surface Nanostructuring in the Plasma on Optical Reflection Spectra

S. P. Zimin^{1, 2, *}, N. N. Kolesnikov³, M. S. Tivanov^{4, **}, L. S. Lyashenko⁴, I. I. Amirov¹, V. V. Naumov¹, and E. S. Gorlachev¹

¹*Yaroslavl Branch of the Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, 150007 Russia*

²*P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

³*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

⁴*Faculty of Physics, Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus*

**e-mail: zimin@uniyar.ac.ru*

***e-mail: michael.tivanov@gmail.com*

A study of optical reflection spectra (250–2500 nm) for the surface of lead sulfide crystals in the initial state and after the formation of a homogeneous ensemble of nanostructures has been conducted. Single crystals of PbS were grown using the vertical zone melting method, with the [100] orientation along the growth axis. The surface nanostructuring was realized in a reactor of the high-density argon plasma with low-pressure high-frequency inductive discharge (13.56 MHz) at the ion energy ~200 eV. The uniform array of the stepped lead-sulfide nanostructures formed due to plasma treatment was up to 140 nm in height, with the cruciform bases having the <100> oriented lateral orthogonal elements 20–60 nm long. It has been found that specular reflection and diffuse reflection spectra for the initial surface of (100) PbS crystals and for that nanostructured in the argon plasma differ significantly. Using the Kubelka–Munk theory of diffuse reflection and the Kumar theory of specular reflection, the band gap value for the nanostructured surface of (100) PbS crystals was determined as 3.45–3.47 eV, exceeding the value for the initial surface of lead sulfide ~0.4 eV.

Keywords: lead sulfide, ion plasma treatment, nanostructures, optical reflection spectra, quantum size effects.