

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Полупроводниковые нанокристаллические сульфиды

С.И. Садовников

Представлены данные о фазовых равновесиях в системах Cu–S, Ag–S, Zn–S, Cd–S, Hg–S, Sn–S и Pb–S и обобщены экспериментальные результаты по кристаллической и электронной структуре двадцати полиморфных фаз крупно- и нанокристаллических полупроводниковых сульфидов меди, серебра, цинка, кадмия, ртути, олова и свинца, включая сведения о ширине запрещённых зон рассмотренных сульфидов. Впервые с использованием данных об эффективных массах носителей заряда и диэлектрической проницаемости обобщены сведения о размерах экситонов в крупнокристаллических сульфидах. С учётом размеров экситонов рассмотрены размерные эффекты, наблюдаемые на электронных (оптических) свойствах указанных сульфидов в нанокристаллическом состоянии. Показано, что уменьшение размера сульфидных наночастиц может сопровождаться изменением стехиометрии сульфидов, а также их решёточных свойств.

Ключевые слова: нанокристаллические сульфиды, кристаллическая структура, запрещённая зона, размер экситона, размерные эффекты

PACS numbers: 61.46.–w, 71.35.–y, 73.21.–b

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.08.039732>

Содержание

1. Введение (223).
2. Фазовые равновесия и фазы систем M –S с полупроводниковыми сульфидами (224).
 - 2.1. Системы M –S металлов первой В-подгруппы ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$).
 - 2.2. Системы M –S металлов второй В-подгруппы ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$).
 - 2.3. Системы M –S металлов четвёртой А-подгруппы ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$).
3. Характеристики электронной структуры полупроводниковых сульфидов (233).
4. Размерные эффекты на свойствахnanoструктурированных сульфидов (236).
5. Заключение (241).

Список литературы (242).

1. Введение

Среди бинарных полупроводниковых соединений важное место занимают такие соединения металлов с серой, как сульфиды CuS , Cu_2S , Ag_2S , ZnS , CdS , HgS , SnS , PbS . Указанные сульфиды используются в различных областях современной техники. Устройства для преобразования и хранения энергии (в том числе топливные элементы, фотоэлектрохимические ячейки для получения водорода из воды, прямые преобразователи солнечной энергии в электричество, батареи с высокой ёмкостью

и накопители энергии) играют важную роль в развитии устойчивых технологий, решении энергетических и экологических проблем. Сульфиды находят широкое применение в микро- и оптоэлектронике для изготовления элементов различных оптических приборов и устройств, в биологии и медицине. Они используются для создания инфракрасных датчиков и фотодетекторов, лазеров ближнего и среднего инфракрасного диапазонов, переключателей сопротивления, энергонезависимых устройств памяти, детекторов ультразвука, термоэлектрических преобразователей, оптических переключателей. Эти сульфиды применяются как люминофоры для люминесцентных приборов, светодиодов и жидкокристаллических дисплеев, как фотокатализаторы, биосенсоры и антибактериальные препараты. В связи с возросшим интересом синтеза, строение и свойства крупно- и нанокристаллических сульфидов PbS , ZnS , CdS , Ag_2S , CuS , включая коллоидные квантовые точки, проанализированы в недавних обзорах и монографиях [1–25], крупнокристаллические сульфиды меди и серебра описаны в монографии [26], множество оригинальных публикаций посвящено сульфидам меди, ртути и олова. Особо нужно отметить очень информативные обзоры [1, 6], насыщенные большим количеством ссылок и охватывающие коллоидные наночастицы не только сульфидов, но и селенидов и теллуридов разных металлов, а также гетеронаноструктуры.

К сожалению, интенсивные исследования синтеза и свойств nanoструктурированных сульфидов с разной морфологией не сопровождаются, как правило, детальным изучением кристаллической структуры и не содержат целостных представлений о её возможной модификации. Выводы о структуре nanoструктурированных сульфидов делаются путём визуального сравнения экспе-

С.И. Садовников

Институт химии твёрдого тела УрО РАН,
ул. Первомайская 91, 620077 Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Статья поступила 1 февраля 2024 г., после доработки 3 июня 2024 г.

риментальных рентгеновских дифракционных спектров со стандартными данными для соответствующих крупнокристаллических сульфидов и сопоставления оценённых параметров элементарной ячейки с параметрами ячейки крупнокристаллического сульфида. Но многие данные по кристаллической структуре крупнокристаллических сульфидов были получены ещё в 1950–1970-х годах и даже ранее на образцах природных минералов. Синтезируемые сульфиды, как правило, являются более чистыми, не содержат многих примесей, присутствующих в природных образцах. Это одна из причин различия кристаллических структур природных и синтезированных сульфидов.

Кристаллические структуры большинства сульфидных фаз довольно сложны. Поэтому во многих экспериментальных работах по синтезу и свойствам сульфидных фаз, особенно нанокристаллических, определение кристаллической структуры синтезированного сульфида либо вообще отсутствует [27–30], либо сделано путём сравнения экспериментальных результатов [31–44] по рентгеновской дифракции или просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с устаревшими дифракционными данными [45–49], представленными на карточках JCPDS 14-0072 и 65-2356 для Ag_2S , 19-0798 для HgS , 26-1116 для Cu_2S , 06-0464 для CuS и др. Так, в работах [31, 33, 50, 51] без полнопрофильного уточнения структуры предполагается, что сульфид Ag_2S , синтезированный в виде плёнки, нанокристаллического порошка или наночастиц, имеет кристаллическую структуру природного акантита. В недавней работе [52] структура квантовых точек Ag_2S со средним размером 4,5 нм без полнопрофильного анализа описана как устаревшая моноклинная (пространственная группа (пр. гр.) $P2_1/n$) структура стехиометрического акантита. Авторы работ [53–55] по синтезу наночастиц и квантовых точек Ag_2S приводят данные по рентгеновской дифракции вообще без обсуждения структуры синтезированного нанокристаллического сульфида серебра. В работе [56] принято, что синтезированная плёнка сульфида серебра Ag_2S имеет структуру аргентита. Однако кристаллическая структура синтетических сульфидных фаз, особенно нанокристаллических, может иметь заметные отличия от структуры природных минералов по параметрам элементарных ячеек и даже по размещению атомов на других кристаллографических позициях. Об этом свидетельствует, в частности, обнаружение отражений, не относящихся к структуре типа акантита, на дифракционной картине наночастиц Ag_2S [50], отличие наборов дифракционных отражений на рентгенограммах наноструктурированного CdS от дифракционных отражений крупнокристаллических фаз сульфида кадмия [57–59].

Заметим, что очень многие публикуемые экспериментальные дифракционные данные по сульфидным фазам вообще не пригодны для количественного определения и уточнения структуры, так как сняты в узком интервале углов 2θ (обычно 20° – 60°) и без достаточного накопления сигнала.

Уточнение кристаллической структуры нанокристаллических сульфидов совершенно необходимо, так как только этим путём можно обнаружить изменения нестехиометрии, вызванные уменьшением размеров сульфидных частиц. Для уточнения структуры нужно знать начальные значения текущих координат (xyz) атомов соединения. В оригинальных статьях сведений об атомных

координатах чаще всего нет. Такие сведения имеются в базе данных "The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), FIZ Karlsruhe (Germany)", но к ней отсутствует открытый доступ. С учётом отмеченных трудностей в данной работе приведены сведения об атомных координатах рассмотренных сульфидов.

Заметим, что к наноматериалам относятся не все вещества с размером частиц в нанометровом диапазоне от 1 до 100 нм. В полном смысле наноматериалами являются вещества, в которых проявляются размерные эффекты, и их свойства существенно отличаются от крупнокристаллических веществ. В полупроводниковых соединениях от соотношения размеров частиц и размера экситона зависит, будут ли на свойствах данных веществ наблюдаться размерные эффекты. Иначе говоря, при уменьшении размеров кристаллических частиц до размеров, сравнимых с размером экситона, кристаллическое вещество переходит в нанокристаллическое состояние. Поэтому в обзор включено краткое описание экситона как квазичастицы и определение размера экситона как функции диэлектрической проницаемости и эффективных масс носителей заряда.

2. Фазовые равновесия и фазы систем $M\text{--S}$ с полупроводниковыми сульфидами

Фазовые диаграммы систем $M\text{--S}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Sn}, \text{Pb}$) с полупроводниковыми сульфидами были построены в основном в период 1985–1996 гг. Интенсивные исследования синтеза и свойств наноструктурированных сульфидов, проводимые в последние 20–25 лет, на фазовых равновесиях отразились преимущественно в уточнении границ областей гомогенности сульфидов. Заметные изменения, особенно относящиеся к нестехиометрии, были обнаружены при тщательных исследованиях структуры наноструктурированных сульфидных фаз.

2.1. Системы $M\text{--S}$ металлов первой В-подгруппы ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$)

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}\text{--S}$ в области от 23 до 55 ат.% S построена в работе [60]. Основными фазами сульфида меди с нестехиометрией в медной подрешётке являются халькозин (chalcocite) Cu_2S (Cu_{2-x}S) и гексагональный ковеллин (covellite) CuS . Халькозин имеет низкотемпературную моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) модификацию $\alpha\text{-}\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ($\alpha\text{-}\text{Cu}_{1,991\text{--}2,002}\text{S}$), существующую при температуре ниже 376,5 К [61, 62]. Все атомы меди Cu и серы S в элементарной ячейке низшего халькозина $\alpha\text{-}\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ находятся в кристаллографических позициях 4(*e*), степень заполнения позиций 4(*e*) атомами Cu чуть меньше 1,0, степени заполнения позиций 4(*e*) неметаллической подрешётки атомами S равны 1,0. Элементарная ячейка моноклинного халькозина $\alpha\text{-}\text{Cu}_2\text{S}$ включает 48 формульных единиц Cu_2S . При повышении температуры происходит полиморфный фазовый переход низшего халькозина $\alpha\text{-}\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ в высокотемпературный высший гексагональный (пр. гр. $P6_3/mmc$) халькозин $\beta\text{-}\text{Cu}_{2-x}\text{S}$. Температура перехода в зависимости от состава низшего халькозина составляет от 263 до 376 К. С ростом температуры область гомогенности высшего халькозина $\beta\text{-}\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ уменьшается и при температуре $T = 473$ К и больше высший халькозин имеет состав $\beta\text{-}\text{Cu}_{1,994}\text{S}$. В кристаллической структуре высшего гексагонального халькозина $\beta\text{-}\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ атомы меди и серы расположены в кубической плотной упаковке. Атомы меди находятся в центре куба, а атомы серы — на его вершинах и в центре каждого из 12 граней. Каждый атом меди связан с четырьмя атомами серы, расположенных на вершинах куба, и с четырьмя атомами серы, расположенных в центре каждой из граний. Атомы серы связаны с четырьмя атомами меди, расположенными в центре куба, и с четырьмя атомами меди, расположенными в центре каждой из граний. Атомы серы также связаны между собой в кубической решётке. В высшем гексагональном халькозине $\beta\text{-}\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ атомы меди и серы расположены в кубической решётке. Атомы меди находятся в центре куба, а атомы серы — на его вершинах и в центре каждого из 12 граней. Каждый атом меди связан с четырьмя атомами серы, расположенных на вершинах куба, и с четырьмя атомами серы, расположенных в центре каждой из граний. Атомы серы связаны с четырьмя атомами меди, расположенными в центре куба, и с четырьмя атомами меди, расположенными в центре каждой из граний. Атомы серы также связаны между собой в кубической решётке.

Таблица 1. Кристаллические структуры высшего гексагонального (пр. гр. № 194 — $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)) халькозина $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ [48, 63] и гексагонального (пр. гр. № 194 — $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)) ковеллина CuS [73]

Фаза, пространственная группа	Параметры решётки, нм	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
				x/a	y/b	z/c	
Высший гексагональный халькозин $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ [63], $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)	$a = 0,395$ $c = 0,675$	Cu1	2(<i>b</i>)	0	0	1/4	0,870
		Cu2	4(<i>f</i>)	1/3	2/3	0,568	0,345
		Cu3	6(<i>g</i>)	0	1/2	0	0,140
		S1	2(<i>d</i>)	2/3	1/3	1/4	1,0
Высший гексагональный халькозин $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ [48], $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)	$a = 0,3961$ $c = 0,6722$	Cu1	2(<i>b</i>)	0	0	1/4	0,60
		Cu2	4(<i>f</i>)	1/3	2/3	0,40	0,10
		Cu3	12(<i>k</i>)	0,2165	0,4330	0,43	0,13
		Cu4	12(<i>k</i>)	0,1665	0,5830	0,467	0,07
		S1	2(<i>d</i>)	1/3	2/3	3/4	1,0
Гексагональный ковеллин CuS [73], $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)	$a = 0,37938$ $c = 1,6341$	Cu1	2(<i>d</i>)	2/3	1/3	1/4	1
		Cu2	4(<i>f</i>)	1/3	2/3	0,1073	1
		S1	2(<i>c</i>)	1/3	2/3	1/4	1
		S2	4(<i>e</i>)	0	0	0,0634	1

гонального халькозина $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$ атомы Cu статистически с вероятностью меньше 1,0 занимают позиции 2(*b*), 4(*f*) и 6(*g*) [63] или позиции 2(*b*), 4(*f*) и 12(*k*) [48] (табл. 1). В низшем α -халькозине степень заполнения узлов металлической подрешётки атомами Cu почти равна 1, тогда как в высшем халькозине $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$ при температуре выше ~ 373 К степень заполнения узлов металлической подрешётки атомами меди составляет всего лишь $\sim 0,1$ – $0,6$ (см. табл. 1). Имеются также сведения о высокотемпературном гранецентрированном кубическом (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) халькозине $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, который стабилен при температуре выше 708 – 709 К. Простейшей структурой $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ может быть структура типа антифлюорита, предложенная в работе [64]. В этой структуре атомы Cu расположены в позициях 8(*c*), т.е. в тетраэдрических междуузлиях подрешётки атомов серы, занимающих позиции 4(*a*). Позднее при изучении кубического дигенита $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ было показано, что в нём два атома S занимают позиции 4(*a*), и 7,2 атомов Cu статистически расположены на позициях 192(*l*) [65] или 4(*b*), 8(*c*) и 192(*l*) с вероятностями заполнения $\sim 0,25$, $\sim 0,05$ и $\sim 0,026$ [66] соответственно. В последующих теоретических работах [67, 68], учитывающих изучение кубического дигенита $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ [65, 66], было принято, что элементарная ячейка кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) халькозина $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ подобна ячейке дигенита $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ и включает четыре формулярные единицы Cu_2S . В элементарной ячейке кубического халькозина $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, имеющей при температуре ~ 770 К период $a \approx 0,564$ – $0,576$ нм [50], два атома S занимают позиции 4(*a*), тогда как восемь атомов Cu статистически расположены на позициях 4(*b*), 8(*c*) и 192(*l*) с вероятностями заполнения $\sim 0,03$ – $0,09$, $\sim 0,25$ – $0,26$ и $\sim 0,030$ – $0,035$ соответственно. Тем не менее структура кубического халькозина $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ окончательно не установлена. Авторы работы [69] определили, что температура перехода $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ – $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ равна 710 К.

В литературе часто путают обозначения низшего моноклинного и кубического халькозина. Например, в работе [70] низший моноклинный халькозин обозначен как $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, а кубический халькозин — как $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$.

Элементарные ячейки низшего $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$, высшего $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ и кубического $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ халькозина показаны на рис. 1.

Малая (значительно меньше 1) степень заполнения позиций металлической подрешётки всех полиморфных модификаций халькозина означает, что атомы (ионы) Cu в фазах Cu_2S (Cu_{2-x}S) сильно разупорядочены, ведут себя как "жидкость" и обладают высокой подвижностью, обеспечивая суперионную проводимость этих фаз [70–72].

Кристаллическая структура гексагонального (пр. гр. $P6_3/mmc$) ковеллина CuS [73] описана в табл. 1, элементарная ячейка ковеллина включает шесть формуллярных единиц CuS . Параметры элементарной ячейки ковеллина CuS равны $a = 0,37917$ нм и $c = 1,6342$ нм [74] или $a = 0,3792$ нм и $c = 1,6344$ нм [75] и близки к таковым, приведённым в табл. 1. В отличие от халькозина, ковеллин CuS является стехиометрическим соединением, содержит 50 ат.% S и практически не имеет области гомогенности. Ковеллин перитектически разлагается при ~ 780 К на дигенит $\text{Cu}_{9-x}\text{S}_5$ и серу S.

Кроме α - и β -халькозина Cu_{2-x}S и ковеллина CuS в системе Cu–S существуют такие соединения, как джарлеит (djurleite) $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$, анилит (anilite) Cu_7S_4 ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$) и дигенит (digenite) $\text{Cu}_{9-x}\text{S}_5$, имеющие полиморфные модификации, а также несколько метастабильных фаз.

Фазовая диаграмма системы Ag–S [13, 76] включает три основные полиморфные модификации сульфида серебра Ag_2S (рис. 2). Низкотемпературная полупровод-

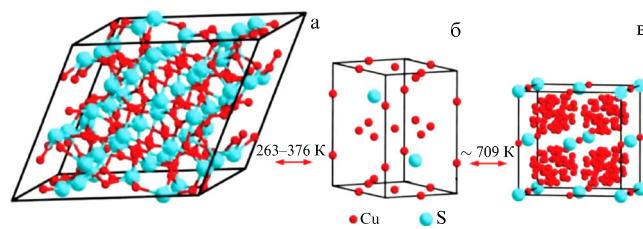


Рис. 1. Изменение кристаллической структуры халькозина Cu_2S при обратимых фазовых превращениях. Показаны элементарные ячейки (а) низшего моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) халькозина $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$, (б) высшего гексагонального (пр. гр. $P6_3/mmc$) халькозина $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$ и (в) кубического халькозина $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, построенные автором обзора на основе данных [63, 73]. Для халькозина $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ изображены позиции металлической подрешётки, на которых с вероятностью менее $\sim 0,1$ могут находиться атомы Cu.

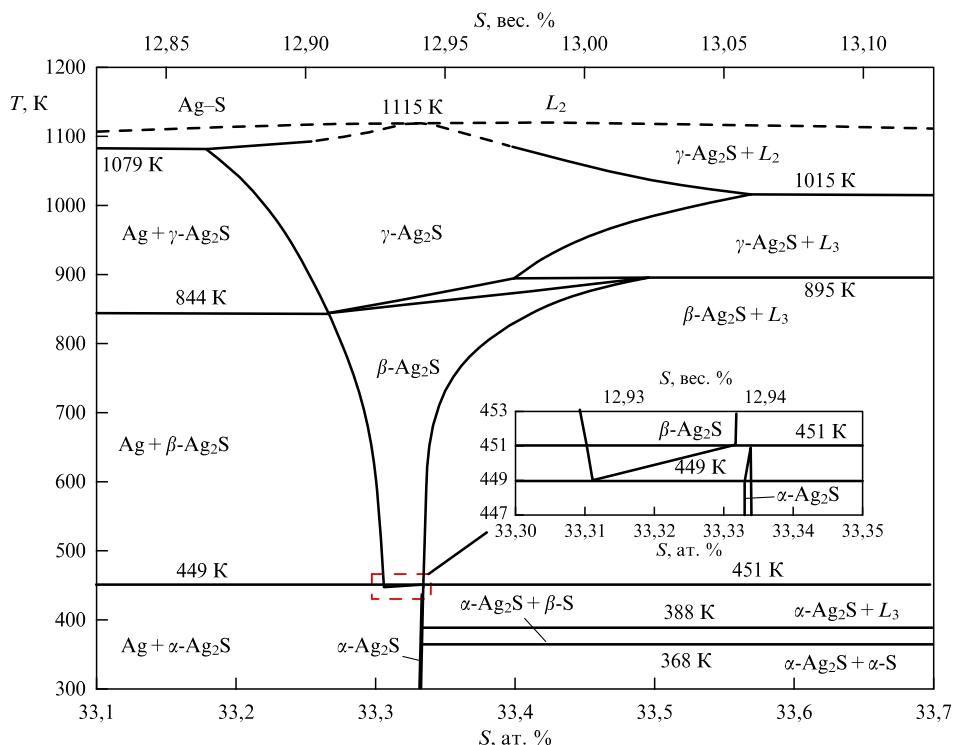


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ag–S в окрестности сульфида серебра Ag_2S , построенная автором обзора на основе данных [13, 76]. На вставке показаны фазовые равновесия $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} - \beta\text{-Ag}_2\text{S}$ вблизи температуры 450 К.

Таблица 2. Кристаллические структуры крупнокристаллических низкотемпературного моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ при 298 К [86], объёмноцентрированного кубического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при 503 К [90] и высокотемпературной гранецентрированной кубической фазы $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ сульфида серебра при ~ 923 К [89]

Фаза, тип структуры, пространственная группа	Параметры решётки, нм	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
				x/a	y/b	z/c	
Моноклинный акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}, P2_1/c (C_{2h}^5)$	$a = 0,42264$	Ag1	4(<i>e</i>)	0,0715	1,00	0,3094	1,00
	$b = 0,69282$	Ag2	4(<i>e</i>)	0,7264	1,00	0,4375	1,00
	$c = 0,95317$	S	4(<i>e</i>)	0,492	1,00	0,1321	1,00
	$\beta = 125,55^\circ$						
Кубический аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}, Im\bar{3}m (O_h^9)$	$a = 0,4874$	Ag1	6(<i>b</i>)	0	0,5	0,5	0,0978
		Ag2	48(<i>j</i>)	0	0,3306	0,4122	0,0711
		S	2(<i>a</i>)	0	0	0	1,0
Кубическая фаза $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}, Fm\bar{3}m (O_h^5)$	$a = 0,62831$	Ag1	8(<i>c</i>)	0,25	0,25	0,25	0,088
		Ag2	32(<i>f</i>)	0,3034	0,3034	0,3034	0,150
		Ag3	48(<i>i</i>)	0,5	0,3814	0,3814	0,027
		S	4(<i>a</i>)	0	0	0	1

никовая фаза $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ с моноклинной структурой (акантит) существует при температуре ниже ~ 450 К. Кубическая фаза $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (аргентит) в равновесных условиях существует в температурном интервале 452–859 К, имеет объёмноцентрированную (ОЦК) подрешётку атомов серы и обладает суперионной проводимостью. Высокотемпературная кубическая фаза $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ с гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешёткой атомов серы стабильна при температуре от ~ 860 К до температуры плавления.

В литературе часто путают обозначения моноклинного акантита и кубического аргентита. Например, в работах [45, 77–80] моноклинная фаза (акантит) обозначена как $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, а ОЦК-фаза (аргентит) обозначена как $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.

Параметры кристаллических решёток фаз $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ и координаты атомов Ag и S в них представлены в табл. 2.

Обычно моноклинная фаза $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ считается стехиометрической, тогда как кубические фазы $\beta\text{-Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$ с $\delta \cong 0,002$ являются нестехиометрическими и в них может наблюдаться как небольшой дефицит, так и небольшой избыток серебра. Области гомогенности кубических аллотропных форм сульфида серебра Ag_2S определены в работах [79, 81–84].

Определение кристаллической структуры монокристалла природного минерала акантита [45], показало, что элементарная ячейка акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является примитивной моноклинной и принадлежит к пространст-

венной группе $P2_1/n$ ($P12_1/n1$). Позднее авторы работы [85] показали, что структура моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ более точно описывается в пространственной группе $P2_1/c$ ($P12_1/c1$). Оси $\mathbf{a}_{P2_1/c}$ и $\mathbf{b}_{P2_1/c}$ элементарной ячейки [85] по величине и направлению совпадают с осьми $\mathbf{a}_{P2_1/n}$ и $\mathbf{b}_{P2_1/n}$ элементарной ячейки [45], а ось $\mathbf{c}_{P2_1/c} = (\mathbf{c}_{P2_1/n} - \mathbf{a}_{P2_1/n})$. Уточнение кристаллической структуры синтезированного крупнокристаллического сульфида серебра выполнено в работе [86], согласно которой низкотемпературная фаза сульфида серебра имеет моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) структуру типа акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и не содержит вакансий, т.е. крупнокристаллический акантит является стехиометрическим (см. табл. 2).

Согласно [87], элементарная ячейка аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет кубическую (пр. гр. $I\bar{m}\bar{3}m$ ($I4/m\bar{3}2/m$) (O_h^9)) структуру и включает две формулярные единицы Ag_2S . Два атома серы S занимают кристаллографические позиции 2(a) и образуют ОЦК-подрешётку. Четыре атома серебра Ag статистически с равной вероятностью распределены по 42 позициям 6(b), 12(d) и 24(h).

Нейтронографическое исследование [88] искусственного кристалла аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в области температур 459–598 К подтвердило кубическую (пр. гр. $I\bar{m}\bar{3}m$) структуру этой фазы, но существенно уточнило распределение атомов Ag. Согласно [88], четыре атома Ag статистически распределены по 18 позициям 6(b) и 12(d). Вероятности заполнения позиций 6(b) и 12(d) зависят от температуры.

По высокотемпературным рентгеновским данным [89], в отличие от [88], в аргентите $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ четыре атома Ag статистически распределены по 54 позициям 6(b) и 48(j) с вероятностями заполнения $\sim 0,097$ и $\sim 0,0715$ соответственно.

Последние уточнения кристаллической структуры синтезированного крупнокристаллического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ выполнены в работе [90]. По этим данным в кубическом (пр. гр. $I\bar{m}\bar{3}m$) аргентите $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре ~ 460 К наблюдается отклонение от стехиометрии по содержанию серебра.

Модель структуры высокотемпературной кубической (пр. гр. $I\bar{m}\bar{3}m$) фазы $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ сульфида серебра была предложена в работе [91]: четыре атома S занимают кристаллографические позиции 4(a) и образуют ГЦК-подрешётку, а восемь атомов Ag статистически распределены по позициям 8(c) и 32(f). Авторы [89], используя высокотемпературные рентгеновские данные, уточнили модель [91] путём размещения атомов Ag также на позициях 48(i). Согласно [90] в кубической γ -фазе наблюдается заметный дефицит серебра, соответствующий нестехиометрическому сульфиду $\text{Ag}_{1,7}\text{S}$ (см. табл. 2).

Элементарные ячейки моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, ОЦК-аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и высокотемпературной ГЦК-фазы $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ показаны на рис. 3.

Наличие вакансий в металлической подрешётке нанокристаллического сульфида серебра экспериментально установлено одним из методов электронно-позитронной аннигиляции — измерением времени жизни позитронов [93].

Малые степени заполнения позиций металлической подрешётки кубических фаз $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ означают, как и в случае сульфидов меди Cu_{2-x}S , что атомы (ионы) серебра в фазах $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ сильно разупорядочены. Действительно, количество атомов Ag в кубических фазах $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ намного меньше, чем число узлов

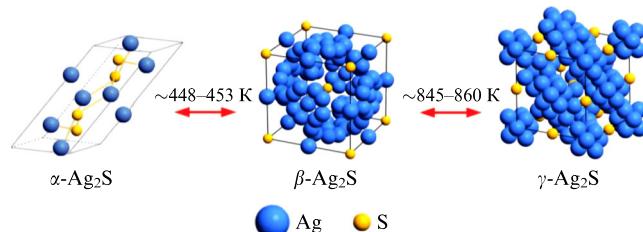


Рис. 3. Изменение кристаллической структуры сульфида серебра при обратимых фазовых превращениях. Показаны элементарные ячейки моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, кубического (пр. гр. $I\bar{m}\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$. В элементарных ячейках $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ отмечены позиции металлической подрешётки, на которых с вероятностью менее $\sim 0,1$ могут находиться атомы Ag. (Воспроизведено из [92] с разрешения Springer.)

металлической подрешётки, поэтому существенный позиционный беспорядок в распределении Ag и гигантская (более 92 %) концентрация вакантных узлов облегчают прыжки катионов серебра и обеспечивают суперионную проводимость этих фаз. В общем случае металлическую подрешётку аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ можно рассматривать как анизотропную сильно взаимодействующую кулоновскую жидкость из катионов Ag^+ , которые диффундируют под действием эффективного потенциала ОЦК-анионной решётки серы.

Кроме того, в кубическом аргентите возможные расстояния между атомами серебра слишком малы для того, чтобы позиции 6(b) и 48(j) были заняты атомами Ag с вероятностью, равной единице. Поэтому степени заполнения позиций 6(b) и 48(j) атомами Ag (иначе говоря, вероятности обнаружения атомов Ag на позициях 6(b) и 48(j)) очень малы и составляют менее 0,1 (см. табл. 2). Физически это означает, что в решётке кубического аргентита четыре атома серебра находятся в непрерывном движении по 54 возможным для них кристаллографическим позициям. Именно такое непрерывное движение катионов Ag^+ обеспечивает стабильность кристаллической решётки кубического аргентита и его суперионную проводимость. Диффузия атомов серебра в аргентите осуществляется по вакансиионному механизму, когда атом (ион) Ag перескакивает в соседний незанятый узел.

2.2. Системы $M\text{-S}$ металлов второй В-подгруппы ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)

Единственным соединением системы Zn–S является сульфид цинка, который содержит ~ 50 ат.% S, существует в двух полиморфных модификациях и имеет температуру плавления ~ 1991 К [94].

Низкотемпературная кубическая (пр. гр. $F\bar{4}3m$ (T_d^2)) модификация $\alpha\text{-ZnS}$ имеет кубическую структуру цинковой обманки, или сфалерита, ZnS (тип $B3$) и стабильна при температуре ниже 1290 К. При 1293 К низкотемпературный кубический сульфид цинка переходит в высокотемпературную гексагональную (пр. гр. $P6_{3}mc$ (C_{6v}^4)) модификацию $\beta\text{-ZnS}$ со структурой вюрцита (тип $B4$) [94], сохраняющую полупроводниковые свойства.

При температуре 300 К кубический $\alpha\text{-ZnS}$ со структурой сфалерита имеет период решётки $a = 0,54109$ нм [46]. Элементарная ячейка гексагонального вюрцита $\beta\text{-ZnS}$ по рентгеновским данным имеет параметры $a = 0,38230$ и

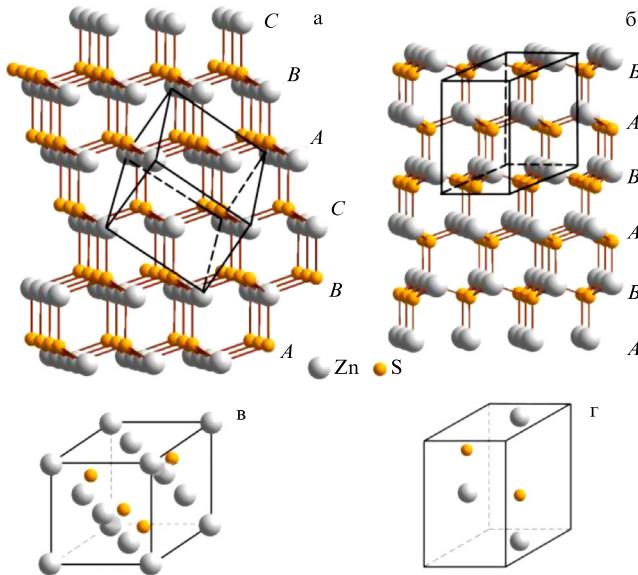


Рис. 4. Последовательности чередования плотноупакованных слоёв из атомов Zn и S для (а) α -ZnS со структурой $B3$ и (б) β -ZnS со структурой $B4$ с показанными контурами элементарных ячеек. Элементарные ячейки сульфидов цинка: (в) низкотемпературный кубический (пр. гр. $F43m$) α -ZnS (структура типа $B3$ (цинковой обманки, или сфалерита)), (г) высокотемпературный гексагональный (пр. гр. $P6_3mc$) β -ZnS (структура типа $B4$ (вюрцита)). (Рисунок построен автором обзора на основе данных [46, 47].)

$c = 0,62565$ нм [47], по нейтронографическим данным [95] её параметры несколько иные. Имеются также сведения [47, 96–98] о гранецентрированной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазе γ -ZnS, образующейся при температуре ~ 1000 К и давлении ~ 27 – 35 ГПа.

Низкотемпературная кубическая α -ZnS и высокотемпературная гексагональная β -ZnS модификации крупно-кристаллического сульфида цинка различаются последовательностью чередования плотноупакованных слоёв из атомов (ионов) разного сорта, смешённых друг относительно друга.

Структура типа $B3$ сульфида цинка α -ZnS (тип цинковой обманки, или сфалерита) представляет собой плотнейшую кубическую упаковку (рис. 4а), в которой плотноупакованные слои расположены перпендикулярно направлению $[111]_{B3}$ (или эквивалентным направлениям). Структура типа $B4$ сульфида цинка β -ZnS (тип вюрцита) имеет гексагональную плотнейшую упаковку, в которой плотноупакованные слои расположены перпендикулярно оси z — направлению $[001]_{B4}$ (рис. 4б). В идеальной структуре типа вюрцита базис решётки содержит два атома металла в позициях $2(b)$ с координатами $(1/3 \ 2/3 \ 0)$ и $(2/3 \ 1/3 \ 1/2)$ и два неметаллических атома в позициях $2(b)$ с координатами $(1/3 \ 2/3 \ 3/8)$ и $(2/3 \ 1/3 \ 7/8)$. В реальной структуре β -ZnS атомы серы слегка смещены по координате z . Элементарные ячейки кубического α -ZnS и гексагонального β -ZnS сульфидов цинка показаны на рис. 4в и 4г соответственно.

В работе [99] был получен нанокристаллический порошок ZnS с размером частиц ~ 5 нм. Согласно [99] нанопорошок ZnS имеет такую же разупорядоченную гексагональную структуру со случайным (непериодическим) чередованием плотноупакованных атомных плоскостей, как та, которая ранее была обнаружена в нанокристаллическом сульфиде кадмия CdS [100]. Периоды элемен-

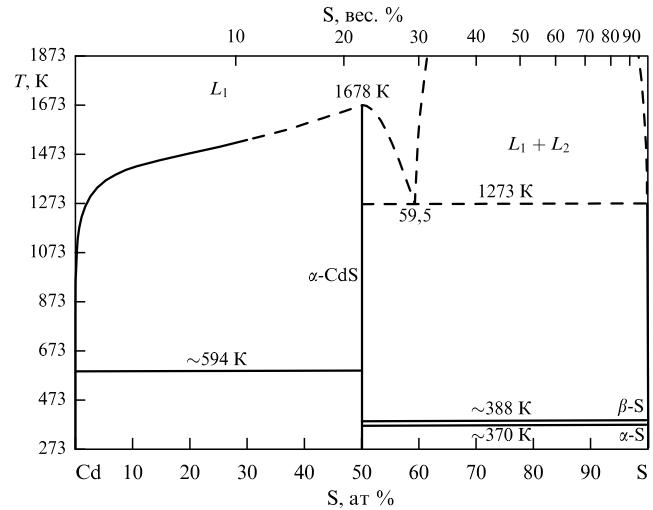


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы Cd–S. (Рисунок построен автором обзора на основе данных [13, 101].)

тарной ячейки нанопорошка ZnS со средней гексагональной решёткой равны $a = 0,216$ нм и $c = 0,306$ нм. В работе [99] отсутствуют какие-либо сведения об уточнении структуры нанопорошка ZnS, поэтому её результаты по структуре, полученные по аналогии с предшествующим исследованием [100], не вполне достоверны.

Кубическая типа сфалерита и гексагональная типа вюрцита кристаллические структуры типичны не только для сульфидов цинка, но и для сульфидов кадмия и ртути, а также для ряда селенидов, арсенидов и теллуридов.

Сульфид кадмия CdS — единственное соединение, существующее в системе Cd–S (рис. 5). Сульфид кадмия содержит ~ 50 ат.-% S и имеет температуру плавления 1678 К [13, 101]. По данным [102], температура плавления CdS при давлении 10,5 атм составляет 1748 ± 15 К. При атмосферном давлении сублимация CdS начинается при 1253 К. Крупнокристаллический сульфид кадмия имеет низкотемпературную кубическую (пр. гр. $F43m$) β -CdS и высокотемпературную гексагональную (пр. гр. $P6_3mc$) α -CdS модификации, идентифицированные как структуры цинковой обманки, или сфалерита, ZnS (тип $B3$) и вюрцита ZnS (тип $B4$) соответственно [103].

Параметры элементарных ячеек кубического β -CdS и гексагонального α -CdS представлены в работах [104, 105] соответственно. При давлении 27 кбар в CdS наблюдается фазовый переход из гексагональной (пр. гр. $P6_3mc$) структуры $B4$ в кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру $B1$, при этом сульфид кадмия сохраняет полупроводниковые свойства [106].

Экспериментальные исследования плёнок CdS толщиной от 6 до 70 нм, синтезированных разными методами [107–109], наночастиц [110, 111] и сложных форм наноструктурированного CdS свидетельствуют о том, что их структуры не соответствуют структурам крупнокристаллических модификаций CdS — вюрцита или сфалерита. Авторы работ [58, 100] установили, что наночастицы CdS имеют специфическую разупорядоченную гексагональную структуру со случайным (непериодическим) чередованием плотноупакованных атомных плоскостей. Авторы работы [57] проанализировали строение нанокристаллических сульфидов, в обычном состоянии имеющих структуры типа $B3$ и $B4$. Они показали, что в

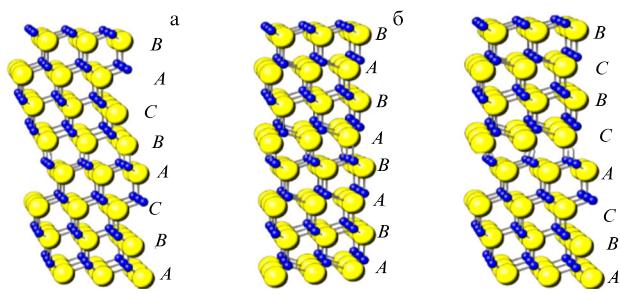


Рис. 6. Чередование плотноупакованных плоскостей в упорядоченных и неупорядоченной фазах сульфида кадмия CdS: (а) кубическая сфалеритная структура типа *B*4; (б) гексагональная вюрцитная структура типа *B*3; (в) неупорядоченная структура. (Воспроизведено из [57] с разрешения JUCr Journals.)

сульфидных наночастицах с небольшим количеством плотноупакованных атомных плоскостей принцип регулярной последовательности упаковок не соблюдается и, как следствие, в них отсутствует кристаллическая периодичность [57]. Это означает, что в наноразмерных кристаллах неупорядоченная структура является более важной, чем периодическое расположение слоёв упаковки.

Непериодическую структуру сульфидных наночастиц авторы [57] рассмотрели на примере сульфида кадмия CdS. Объяснение структуры наноструктурированного сульфида кадмия CdS основано на общем для структур типов *B*3 и *B*4 принципе плотнейшей упаковки, так как в этих структурах имеются чередующиеся плотноупакованные плоскости, состоящие либо из атомов кадмия, либо из атомов серы. Наложение плоскостей осуществляется так, что все атомы кадмия оказываются в тетраэдрическом окружении атомов серы, а все атомы серы — в тетраэдрическом окружении атомов кадмия. Различие между структурами *B*3, *B*4 и политипной структурой состоит только в последовательности чередования плотноупакованных плоскостей. Так, в кубической структуре типа *B*4 реализуется плотнейшая упаковка *ABC*..., в гексагональной структуре типа *B*3 — плотнейшая упаковка *AB*..., а в неупорядоченной структуре CdS плоскости чередуются случайным образом (рис. 6).

Для расчёта положения пиков на рентгенограмме такой неупорядоченной структуры авторы [57–59, 100] рассмотрели её среднюю кристаллическую решётку. Эта решётка имеет гексагональную (пр. гр. *P*6) симметрию и описывается элементарной ячейкой с параметрами $a = a_0/\sqrt{3} = 0,238$ нм и $c = 0,337$ нм (a_0 — расстояние между одноимёнными атомами в плоскости, c — расстояние между ближайшими плотноупакованными плоскостями кадмия или серы в упорядоченном кристалле CdS). Элементарная ячейка неупорядоченного CdS содержит атом Cd с координатами (000) и атом S с координатами $(0\ 0\ 1/\sqrt{24})$; степень заполнения всех атомных позиций равна 1/3 (табл. 3).

На рисунке 7 положение пиков линейчатого спектра от неупорядоченной структуры сульфида кадмия, имеющей пространственную группу *P*6, сопоставлено с экспериментальным спектром (рис. 7а) наноструктурированного сульфида кадмия, полученного в работах [58, 59, 100]. Экспериментальный спектр имеет черты,ственные спектрам тонких плёнок и нанопорошков CdS. Большая ширина пиков на экспериментальной рентгено-

Таблица 3. Модельная гексагональная (пр. гр. № 168 — *P*6 (C_6^1)) неупорядоченная плотноупакованная структура наночастиц CdS с размером 3–9 нм со "средней" решёткой при 298 К [13, 59]: $a = 0,236$ нм, $c = 0,334$ нм

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
		x/a	y/a	z/c	
Cd	1(а)	0	0	0	1/3
S	1(а)	0	0	$1/\sqrt{24} \approx 0,204$	1/3

граммme CdS (рис. 7а) обусловлена малым размером областей когерентного рассеяния (ОКР) вnanoструктурированном образце CdS. Периоды элементарной ячейки CdS со средней гексагональной решёткой, взятые для модельного расчёта, равны $a = 0,236$ нм и $c = 0,334$ нм.

Как видно, положения и относительные интенсивности дифракционных отражений спектра, рассчитанного для средней решётки (рис. 7б), хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассчитанные линейчатые спектры сульфида кадмия со структурами вюрцита (рис. 7в) и сфалерита (рис. 7г) заметно отличаются от экспериментальной рентгенограммы.

В целом неэмпирические расчёты рентгенограмм порошков CdS в работах [57–59, 100] и сравнение с экспериментальными спектрами показали, что атомная структура наночастиц сульфида кадмия с размером менее 5 нм является неупорядоченной.

Сульфид ртути HgS — единственное соединение в системе Hg—S. Сульфид ртути содержит ~ 50 ат.% S и имеет температуру плавления ~ 1093 К [112]. Сульфид ртути имеет три полиморфные модификации.

Низкотемпературная тригональная (пр. гр. *P*3₁21 (D_3^4)) модификация α -HgS (киноварь) стабильна при температуре ниже ~ 607–618 К [113]. В интервале температур ~ 618–754 К существует кубическая (пр. гр. *F*43_m (T_d^2)) модификация β -HgS (метациннабарит) со структурой типа *B*3 (сфалерит α -ZnS). Высокотемпе-

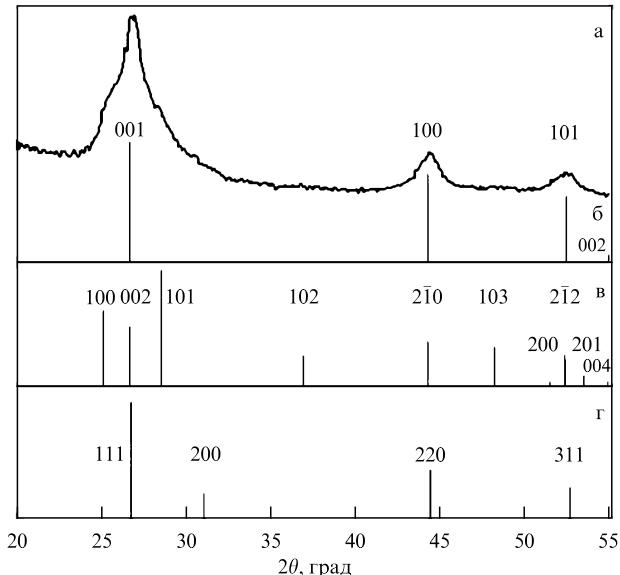


Рис. 7. Сравнение экспериментальной рентгенограммы (а) нанопорошка CdS с рассчитанными линейчатыми спектрами: (б) неупорядоченная структура со "средней" гексагональной (пр. гр. *P*6) решёткой; (в) гексагональная (пр. гр. *P*6₃*m*) структура типа вюрцита *B*3; (г) кубическая (пр. гр. *F*43_m) структура сфалерита *B*4. (Рисунок сделан автором обзора на основе данных [57–59, 100].)

Таблица 4. Кристаллические структуры фаз α -HgS и β -HgS [113] сульфида ртути

Фаза, тип структуры, пространственная группа	Параметры решётки, нм	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
				x/a	y/b	z/c	
Тригональная фаза α -HgS, $P3_121$ (D_3^4)	$a = 0,41488$ $c = 0,95039$	Hg	3(a)	0,280	0	0,3333	1,0
			3(b)	0,508	0	0,8333	1,0
Кубическая фаза β -HgS, тип $B3$ (α -ZnS), $F\bar{4}3m$ (T_d^2)	$a = 0,58514$	Hg	4(a)	0	0	0	1,0
			4(c)	0,25	0,25	0,25	1,0

турная гексагональная фаза γ -HgS (гиперциннабарит (hypercinnabar)) с периодами решётки $a = 0,7010$ нм и $c = 1,4130$ нм или $a = 0,6860$ нм и $c = 1,4070$ нм, стабильная от ~ 745 – 754 К до температуры плавления ~ 1093 К, была обнаружена в синтезированных и природных образцах сульфида ртути [112]; в той же работе был построен участок фазовой диаграммы системы Hg–S в области существования трёх модификаций сульфида ртути. По данным [112] гексагональная фаза γ -HgS является дефектной по металлической подрешётке, а элементарная ячейка этой фазы включает 12 формульных единиц HgS. Следы фазы γ -HgS были обнаружены также в работе [114]. Согласно [115] на рентгенограмме сульфида ртути при температуре 798 К появляются слабые отражения, указывающие на фазовый переход β -HgS– γ -HgS. Предположительно, структура γ -HgS описывается в пр. гр. $P6/mmm$. Ни в одной из перечисленных работ атомные координаты в структуре гексагональной фазы γ -HgS не определены.

Параметры элементарных ячеек α -HgS и β -HgS и координаты атомов Hg и S в них приведены в табл. 4.

2.3. Системы M –S металлов четвёртой А-подгруппы ($M = \text{Sn, Pb}$)

В системе Sn–S существуют три стабильных соединения SnS , Sn_2S_3 , SnS_2 и метастабильная фаза Sn_3S_4 . Сульфиды олова SnS и SnS_2 имеют по две полиморфные модификации, а сульфид Sn_2S_3 — четыре полиморфные модификации α , β , γ и δ [119]. Участок фазовой диаграммы системы Sn–S в области существования сульфидов олова показан на рис. 8.

Моносульфид олова SnS содержит ~ 50 ат.% S и имеет температуру плавления ~ 1148 – 1153 К [117, 118]. Сульфид олова SnS имеет две полиморфные модификации. Низкотемпературная орторомбическая (пр. гр. $Pnma$ (D_{2h}^{16})) модификация α -SnS стабильна при температуре ниже ~ 875 – 878 К. Первоначально при другом выборе направлений осей пространственная группа модификации α -SnS (herzenbergite) была определена как $Pbnm$ [117–119]. Параметры элементарной ячейки низко-

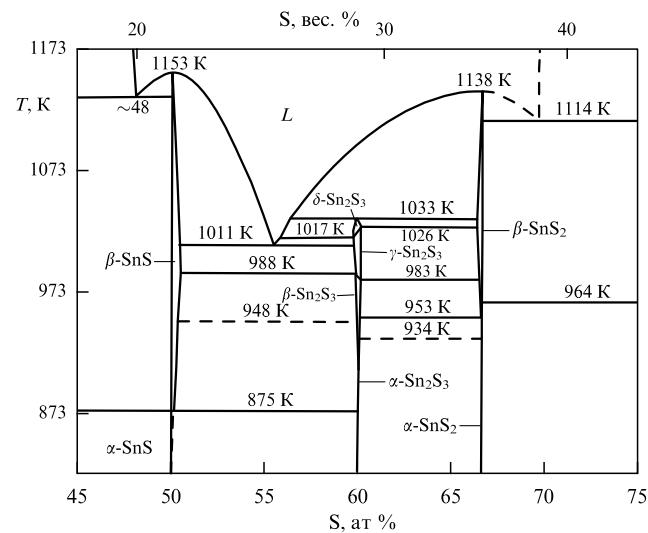


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы Sn–S в области от 45 до 75 ат. % S, где наблюдаются сульфидные фазы олова. (Рисунок построен автором обзора на основе данных [116, 119, 121].)

температурной орторомбической (пр. гр. $Pnma$) фазы α -SnS равны $a = 1,1195$ – $1,1200$ нм, $b = 0,3987$ – $0,3988$ нм и $c = 0,4332$ – $0,4334$ нм [120, 121]. При температуре выше ~ 878 К низкотемпературный орторомбический сульфид олова переходит в высокотемпературную орторомбическую (пр. гр. $Cmcm$) модификацию β -SnS. По нейтронографическим данным [122] параметры элементарной ячейки высокотемпературного орторомбического (пр. гр. $Cmcm$) сульфida олова β -SnS при температуре 1000 К равны $a = 1,1481$ нм, $b = 0,4173$ нм и $c = 0,4128$ нм. Параметры элементарной ячейки фазы α -SnS и координаты атомов Sn и S, трансформированные из данных для пр. гр. $Pbnm$ [119] в данные для пр. гр. $Pnma$, приведены в табл. 5. В этой же табл. 5 приведены параметры элементарной ячейки высокотемпературной фазы β -SnS и координаты атомов Sn и S в ней [121].

Авторы работы [123] сообщили об образовании в плёнке, эпитаксиально осаждённой на подложку NaCl,

Таблица 5. Кристаллические структуры крупнокристаллических орторомбических низкотемпературной фазы α -SnS [119] и высокотемпературной β -SnS сульфida олова при 298 К [121]

Фаза, тип структуры, пространственная группа	Параметры решётки, нм	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
				x/a	y/b	z/c	
Орторомбическая α -SnS, $Pnma$ ($Pbnm$) (D_{2h}^{16})	$a = 1,1200$ $b = 0,3987$ $c = 0,4334$	Sn	4(c)	0,1194	0,25	0,1198	1,0
			4(c)	0,3508	0,25	0,0207	1,0
Орторомбическая β -SnS, $Cmcm$ (D_{2h}^{17})	$a = 1,1481$ $b = 0,4177$ $c = 0,4148$	Sn	4(c)	0	0,120	0,25	1,0
			4(c)	0	0,349	0,25	1,0

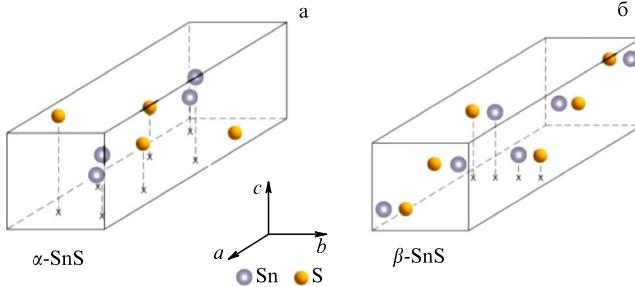


Рис. 9. Элементарные ячейки орторомбических фаз (а) α -SnS (пр. гр. *Pnma*) и (б) β -SnS (пр. гр. *Cmcm*) сульфида олова, построенные автором обзора на основе данных [119, 121].

кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы SnS с периодом решётки $a = 0,580$ нм. Расчёт, выполненный в работе [124] в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием приближения обобщённого градиента (GGA), показал, что кубический сульфид олова SnS имеет период решётки $a = 0,575$ нм. По величине энталпии образования $-0,95$ эВ кубический сульфид SnS близок к орторомбическому (пр. гр. *Pnma*) α -SnS, имеющему энталпию образования $-1,03$ эВ. Согласно экспериментальным результатам [125, 126] и теоретическому первопринципному расчёту [127], в тонких плёнках возможно образование метастабильной сильно искажённой кубической (пр. гр. $P2_{1}3$) фазы π -SnS, включающей 32 формульные единицы SnS и имеющей период элементарной ячейки $a = 1,1603 - 1,1506$ нм. Согласно [128], энталпия образования фазы π -SnS на $0,01$ эВ атом $^{-1}$ больше энталпии образования орторомбического α -SnS сульфида олова. По мнению [128], термодинамической стабилизации фазы π -SnS способствует наличие вакансий в металлической подрешётке.

Элементарные ячейки орторомбических фаз α -SnS и β -SnS сульфида олова показаны на рис. 9.

Сульфид свинца является единственным соединением, существующим в системе Pb – S (рис. 10). Сульфид свинца содержит ~ 50 ат.-% S, имеет температуру плавления 1391 К и обладает узкой областью гомогенности [129]. Детальный анализ фазовой диаграммы системы Pb – S вблизи 50 ат.-% S (см. вставку на рис. 10) показывает, что максимальная температура плавления сульфида свинца соответствует нестехиометрическому составу $PbS_{0,9998}$. Из данных [129] следует, что при температуре 1300 К сульфид свинца имеет очень узкую область гомогенности от 49,9905 до 50,003 ат.-% S. Крупнокристаллический (bulk) сульфид свинца принято считать стехиометрическим соединением с пренебрежимо узкой областью гомогенности $PbS_{0,9995-1,0005}$ при 298 К.

В нормальных условиях крупнокристаллический сульфид свинца PbS имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа *B1* с периодом решётки $a = 0,59362$ нм [130] (рис. 11а).

Под действием давления 2,5 ГПа сульфид свинца, имеющий структуру *B1*, приобретает орторомбическую структуру *B16* (*B33*), т.е. наблюдается фазовый переход из кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуры типа *B1* в орторомбическую (пр. гр. *Pnma*) структуру типа GeS [129]. При уменьшении размера частиц поверхностная энергия вещества растёт, поэтому давление, требуемое для изменения кристаллической структуры, должно увеличиваться. Действительно, в нанопорошке PbS фазовый переход из кубической структуры *B1* в орторомбическую структуру начинается при более высоком давлении 3,0 ГПа [131]. Обе фазы со структурами *B1* и *B16* (*B33*) могут существовать одновременно вплоть до 8 ГПа. При увеличении давления до 25 ГПа наблюдается второй фазовый переход

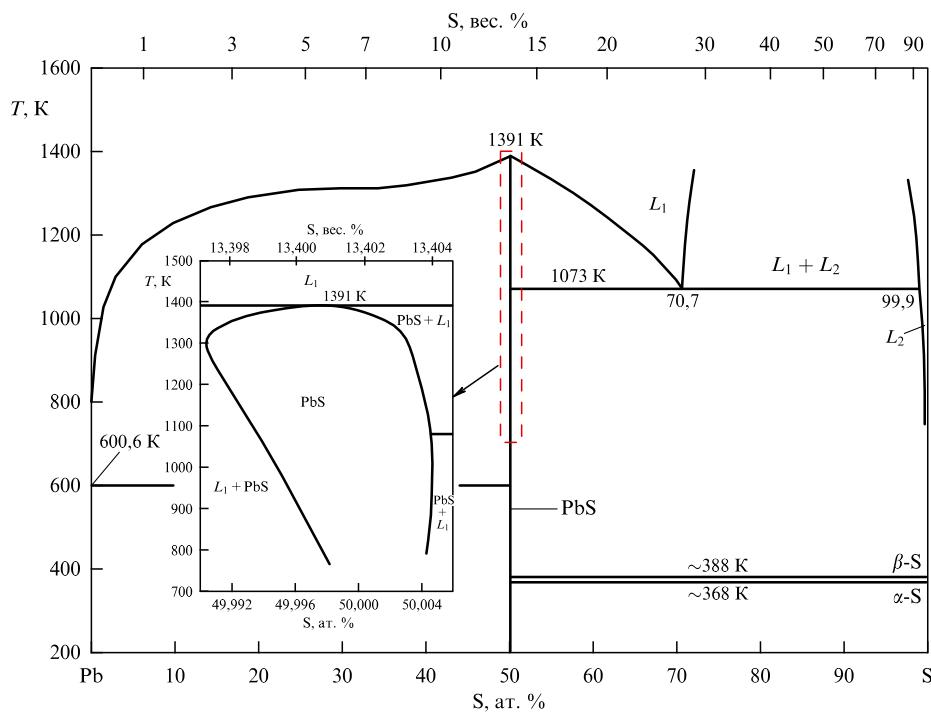


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы Pb – S. На вставке в увеличенном виде изображён участок диаграммы вблизи 50 ат.-% S, показывающий наличие у сульфида свинца очень узкой области гомогенности. (Рисунок построен автором обзора на основе данных [13, 129].)

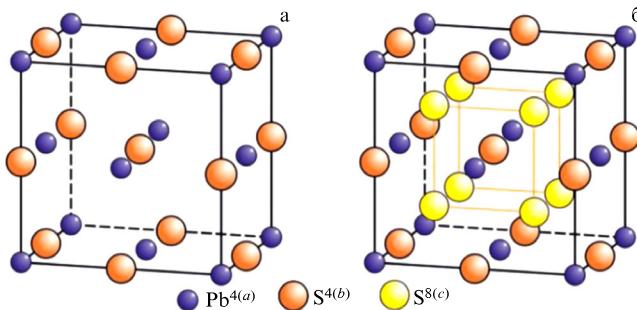


Рис. 11. Кристаллические структуры сульфида свинца PbS: (а) элементарная ячейка крупнокристаллического (bulk) кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфида свинца со структурой типа $B1$; (б) распределение атомов Pb и S в элементарной ячейке кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуры типа $D0_3$ наноплёнки $PbS \equiv PbS_y^{4(b)}S_{1-y}^{8(c)}$. В элементарной ячейке со структурой типа $D0_3$ атомы S статистически с вероятностью y занимают октаэдрические позиции $4(b)$ и статистически с вероятностью $(1-y)/2$ занимают тетраэдрические позиции $8(c)$. (Рисунок построен автором обзора на основе данных [13, 138].)

сульфида свинца в кубическую структуру типа $CsCl$ ($B2$) [132].

Исследования нанопорошков, изолированных наночастиц и квантовых точек сульфида свинца методами рентгеновской и электронной дифракции [133–137] в совокупности с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) подтверждают их кубическую структуру типа $B1$.

Кристаллическую структуру наноплёнок PbS длительное время тоже считали структурой типа $B1$, но исследования последних лет показали ошибочность этого мнения. Количественное определение кристаллической структуры наноструктурированных плёнок PbS толщиной ~ 100 нм выполнено в работах [138] с использованием разных моделей кубической структуры. В результате количественного анализа было установлено, что реальная структура наноплёнки PbS относится к пространственной группе $Fm\bar{3}m$, но атомы S в ней размещаются не только в октаэдрических междоузлиях (позициях $4(b)$), но и в тетраэдрических междоузлиях (позициях $8(c)$) (рис. 11б). В такой структуре вероятности заполнения атомами S позиций $4(b)$ и $8(c)$ равны y и $(1-y)/2$ соответственно.

Минимизация экспериментальных рентгенограмм наноплёнок PbS, записанных *in situ* при температурах от 293 до 423 К с шагом 30–40 К, показала, что при всех температурах степени заполнения атомами S позиций $4(b)$ и $8(c)$ равны $\sim 0,84$ и $\sim 0,08$ соответственно (табл. 6).

Величина фактора сходимости R_f для всех рентгенограмм не превышала 0,017. Таким образом, в решётке плёнки PbS реализуется скрытое нестехиометрическое

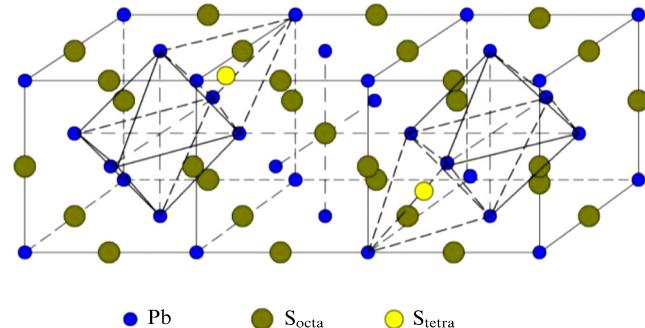


Рис. 12. Модель кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуры типа $D0_3$ наноплёнки PbS: атомы S статистически занимают десять из 12 октаэдрических междоузлий (позиций (b)) и два тетраэдрических междоузлия (позиций (c)) из 24 тетрамеждоузлий. Показаны 10 занятых и два пустых октаэдрических междоузлия, а также два занятых тетраэдрических междоузлия.

распределение атомов S по позициям $4(b)$ и $8(c)$. Новая кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структура, обнаруженная в наноплёнках сульфида свинца, относится к структурному типу $D0_3$ с частично неупорядоченным (статистическим) распределением атомов S по позициям двух типов (рис. 11б). С учётом кристаллической структуры наноплёнки и степеней заполнения позиций $4(b)$ и $8(c)$ формулу наноплёнки сульфида свинца можно представить как $PbS_{0,84}S_{0,16}^{8(c)} \equiv Pb(S_{0,84}\square_{0,16})^{4(b)}(S_{0,16}\square_{0,84})^{8(c)}$, где \square — структурная вакансия.

Рассмотрим модель структуры типа $D0_3$ наноплёнки PbS, включающую три элементарные ячейки (рис. 12). Эта модельная ячейка содержит 12 октаэдрических междоузлий, т.е. 12 позиций (b) . В кубической структуре с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ число тетраэдрических междоузлий в два раза больше числа октаэдрических междоузлий. Поэтому на 12 октаэдрических междоузлий приходится 24 тетраэдрических междоузлия, т.е. 24 позиции (c) . Заполнение атомами S позиций (b) и (c) с вероятностями $\sim 0,84$ и $\sim 0,08$ означает, что примерно из каждого 12 октаэдрических междоузлий 10 заняты атомами S, а два — пустые. Два тетраэдрических междоузлия также заняты атомами S, а остальные вакантны. Отсутствие сверхструктурных отражений означает, что размещение атомов S на позициях каждого типа является неупорядоченным, статистическим.

Таким образом, рассмотренные полупроводниковые сульфиды имеют немолекулярную координационную структуру, при этом некоторые полупроводниковые сульфиды (в частности, сульфиды меди и серебра) обладают нестехиометрией металлической подрешётки как в крупнокристаллическом, так и в нанокристаллическом состоянии. Нестехиометрическое распределение атомов серы S по двум разным позициям неметаллической подрешётки обнаружено в наноплёнках сульфида свинца. Однако из-за малой изученности сведения о нестехиометрии большинства нанокристаллических сульфидов до сих пор отсутствуют. В обзоре [139] на примере карбидов показано, что уменьшение размеров частиц твердофазных веществ, включая сульфиды, до нанометрового масштаба приводит к появлению или увеличению нестехиометрии. Среди публикаций последних лет по нестехиометрии полупроводниковых сульфидов можно упомянуть также работы [140–143].

Таблица 6. Кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структура типа $D0_3$ наноструктурированной плёнки PbS при температуре 293 К: $a = 0,59395$ нм [138]

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
		x/a	y/a	z/a	
Pb	$4(a)$	0	0	0	1
S	$4(b)$	0,5	0,5	0,5	0,84
S	$8(c)$	0,25	0,25	0,25	0,08

3. Характеристики электронной структуры полупроводниковых сульфидов

Для понимания особенностей свойств нанокристаллических полупроводниковых сульфидов полезно знать характеристики электронной структуры соответствующих крупнокристаллических полупроводников. Важным свойством полупроводников является ширина запрещённой зоны E_g . Сведения по величине E_g крупнокристаллических элементарных и бинарных полупроводников, определённые до 1971 г., обобщены в работе [144]. В последующие годы измерения и оценки ширины запрещённой зоны проводили в основном на наноструктурированных полупроводниковых соединениях.

Известно [145–147], что уменьшение размера частиц до нанометрового масштаба заметно сказывается на свойствах веществ. С научной точки зрения наноматериалами являются не все вещества с размером частиц в нанометровом диапазоне от 1 до 100 нм, а лишь те, в которых проявляются размерные эффекты и чьи свойства существенно отличаются от свойств крупнокристаллических веществ. В общем случае размерные эффекты объединяют комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие 1) непосредственного изменения размера и морфологии частиц, 2) большой развитости и протяжённости межзёренных границ раздела, которые при размере зёрен от 100 до 10 нм содержат от 10 до 50 % атомов нанокристаллического твёрдого тела и вносят вклад в свойства системы, 3) соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины [145–147]. Если размеры частиц (зёрен, кристаллитов) твёрдого тела по одному, двум или трём направлениям соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими размерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, де-бройлевская длина волны, диаметр экситона), то на соответствующих свойствах будут наблюдаться размерные эффекты. В полупроводниковых соединениях от соотношения размеров частиц с размером экситона зависит, будут ли на их свойствах наблюдаться размерные эффекты. Иначе говоря, при уменьшении размеров кристаллических частиц до размеров, сравнимых с размером экситона, полупроводниковое кристаллическое вещество переходит в нанокристаллическое состояние.

Например, размер экситона в полупроводниках составляет до десятков нанометров и превышает размеры элементарной ячейки. Это открывает возможность создания полупроводниковых сульфидных наноматериалов, свойства которых меняются с помощью регулирования размеров составляющих их структурных элементов (частиц, зёрен, кристаллитов).

Экситон является квазичастицей, представляющей собой электронное возбуждение, мигрирующее по кристаллу без переноса электрического заряда и массы. Экситон в полупроводнике — это связанное состояние электрона и дырки, занимающих разные узлы кристаллической решётки. Экситон можно считать самостоятельной элементарной частицей в случаях, когда энергия взаимодействия электрона и дырки имеет тот же порядок, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия между двумя экситонами мала по сравнению с энергией каждого из них. Экситон в полупроводнике, называемый экситоном Ванье–Мотта, есть связанное

состояние электрона проводимости и дырки, расположенных на расстоянии, которое больше межатомного расстояния. Экситоны в полупроводниках с высокой диэлектрической проницаемостью характеризуются большим размером (во много раз больше расстояния между атомами) и низкой энергией.

Характерный размер экситона Ванье–Мотта (или боровский радиус экситона) в макроскопическом полупроводниковом кристалле равен $R_{\text{ex}} \approx n^2 \hbar^2 \epsilon / \mu_{\text{ex}} e^2 = (n^2 \epsilon m_0 / \mu_{\text{ex}}) a_B$, где ϵ — диэлектрическая постоянная (проницаемость); $\mu_{\text{ex}} = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведённая масса экситона; m_e и m_h — эффективные массы электрона и дырки, выраженные через массу покоя свободного электрона $m_0 = 9,109 \times 10^{-31}$ кг; $a_B = \hbar^2 / m_0 e^2 = 0,0529$ нм — радиус Бора;

$$\frac{\hbar}{2\pi} = 1,055 \times 10^{-34} \text{ Дж с} = 1,055 \times 10^{-27} \text{ г см}^2 \text{ с}^{-1} = 6,583 \times 10^{-16} \text{ эВ с}$$

— постоянная Планка; $e = 4,8032 \times 10^{-10} \text{ см}^{3/2} \text{ г}^{1/2} \text{ с}^{-1}$ — элементарный заряд.

Если размер частиц наноструктурированного сульфида меньше размера экситона, то на электронных свойствах сульфида, включая ширину запрещённой зоны E_g , будут наблюдаться размерные эффекты. Впервые квантовый размерный эффект в полупроводниках, а именно коротковолновый сдвиг линий экситонного поглощения наночастиц CuCl в стеклянной матрице, был обнаружен в работе [148].

Заметную роль в полупроводниках играют также биэкситонные эффекты. Биэкситон представляет собой связанный комплекс из двух электронов и двух дырок. В прямозонных полупроводниках образование и распад биэкситонов происходят в неравновесных условиях.

При экспериментальном исследовании индуцированного превращения экситонов в биэкситоны образец возбуждают лазерным излучением в области межзонных переходов, при этом наблюдаются довольно широкие полосы однофотонного поглощения, свидетельствующие об образовании биэкситонов [149]. Резонансное возбуждение биэкситонов в процессе гигантского двухфотонного поглощения было экспериментально обнаружено в спектрах пропускания CdS при лазерном возбуждении [150]: на фоне пологого хвоста полосы экситонного поглощения отчётливо наблюдалась узкая линия поглощения 2,5499 эВ, связанная с резонансным двухфотонным поглощением и с рождением биэкситона в сульфиде кадмия. Для крупнокристаллического (bulk) CdS при температуре 2 К энергия связи биэкситона и энергия его возбуждения равны $4,4 \pm 0,2$ мэВ и 5,0998 эВ. С ростом температуры линии биэкситонного поглощения исчезают из спектров пропускания при 20–25 К вследствие термодиссоциации биэкситонов и их рассеяния на фонах. Важным инструментом исследования структуры и спектра биэкситонов в прямозонных полупроводниках является гиперкомбинационное (или двухфотонное комбинационное) рассеяние. В работе [151] на примере квантовых точек CdS в стеклянной матрице было показано экспериментально и теоретически, что энергия связи биэкситона в полупроводниках увеличивается при уменьшении размера квантовых точек. В работе M.G. Bawendi et al. [152] отмечено, что в нанокристаллах из-за почти точного баланса между поглощением и вынужденным излучением условие оптического

усиления может быть достигнуто только путём возбуждения биэкситонов. Заметим, что M.G. Bawedi et al. [153] ранее создали методику синтеза коллоидных растворов почти монодисперсных халькогенидных квантовых точек в органических растворителях. Среди множества других работ M.G. Bawendi нужно упомянуть исследования по синтезу гетероструктур типа ядро/оболочка на основе теллурида и селенида кадмия, сульфидов кадмия и цинка и др. [154–157].

Экситонные и биэкситонные эффекты в квантовых точках полупроводниковых халькогенидов рассмотрены во многих работах, включая [158–162].

Уменьшение размера частиц наноструктурированных соединений по сравнению с крупнокристаллическими приводит также к трансформации плотности состояний, что наиболее отчётливо проявляется в квантовых точках. Согласно [1], в режиме сильной квантовой локализации в наноструктурированных полупроводниках изменяются такие их фундаментальные свойства, как плотность электронных состояний и ширина запрещённой зоны E_g . В работах [163, 164] отмечено, что уменьшение размерности полупроводника может увеличивать электронную плотность состояний вблизи уровня Ферми. Такие особенности в плотности электронных состояний наноструктурированных полупроводников могут возникать вследствие двух- или трёхмерного квантового конфайнмента.

Сведения об эффективных массах электрона и дырки в сульфиде Cu_2S ограничены теоретической работой [67], в которой величины m_e и m_h приведены для модельного кубического халькозина $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ ($\text{Cu}_{32}\text{S}_{16}$). Диэлектрическая постоянная $\epsilon = 4,79$ оценена в работе [165] для тонкой плёнки орторомбического халькозина Cu_2S . По данным [166] диэлектрическая постоянная ϵ фазы Cu_{2-x}S при малых значениях x составляет 10–15. С учётом данных [67, 165] приведённая масса экситона в Cu_2S равна $(0,21–0,25)m_0$. Радиус первого экситонного состояния ($n = 1$) составляет $R_{\text{ex}} \approx 1,0–1,2$ нм при $\epsilon \approx 4,8$ [165] или $R_{\text{ex}} \approx 2,5–3,8$ нм при величине ϵ от 10 до 15 [166].

Ширина запрещённой зоны для непрямого и прямого переходов в крупнокристаллическом сульфиде Cu_2S равна $1,05–1,30$ эВ [167–169] и $1,3–1,9$ эВ [167, 168, 170, 171] соответственно.

По разным данным [172–174] гексагональный ковеллин CuS имеет ширину запрещённой зоны от $\sim 1,2–2,0$ эВ для крупнокристаллических образцов до $3,0–3,5$ эВ для нанокристаллических плёнок.

Крупнокристаллический (bulk) сульфид серебра со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ в нормальных условиях является прямым полупроводником с широкой запрещённой зоной E_g и малой подвижностью носителей заряда. Для крупнокристаллического акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ эффективные массы электрона и дырки равны $m_e = 0,286m_0$ и $m_h = 1,096m_0$, а диэлектрическая постоянная ϵ равна 5,95 [175]. С учётом этого приведённая масса экситона μ_{ex} для акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ равна $\sim 0,23m_0$. Однако данные [175] по эффективным массам электрона и дырки в $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, скорее всего, не вполне корректны, так как в этой работе нет сведений об оценке зон Бриллюэна или измерении эффективных масс методом циклотронного резонанса. Согласно расчёту электронной структуры крупнокристаллического (bulk) моноклинного сульфида серебра $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, выполненному в работе [176] в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием при-

ближения обобщённого градиента (GGA), эффективные массы электрона и дырки, соответствующие низшей зоне проводимости и высшей валентной зоне (точкам Γ зоны Бриллюэна), равны $m_e = 0,42m_0$ и $m_h = 0,81m_0$, а ширина запрещённой зоны составляет $0,914$ эВ. Для таких значений эффективных масс носителей приведённая масса экситона μ_{ex} для акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ равна $\sim 0,28m_0$.

Диэлектрическая постоянная сульфида серебра является комплексной величиной. По данным [177, 178] действительная часть диэлектрической постоянной ϵ сульфида серебра равна 8,36 или 8,8 соответственно. С учётом величины ϵ от ~ 6 до $\sim 8,8$ характерный размер первого ($n = 1$) экситона Ванье–Мотта R_{ex} в крупнокристаллическом акантите $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ равен $\sim 1,4–2,1$ нм для $\mu_{\text{ex}} = 0,23m_0$ или $\sim 1,1–1,7$ нм для $\mu_{\text{ex}} = 0,28m_0$. Диаметр экситона составляет $D_{\text{ex}} \approx 2,8–4,2$ нм или $2,2–3,4$ нм и в 3–8 раз превышает периоды элементарной ячейки моноклинного акантита. Согласно [179], диаметр экситона сульфида серебра равен $\sim 4,4$ нм.

Авторы работы [176] нашли также эмпирическую зависимость энергии основного экситонного состояния (отклонения энергии основного экситонного состояния от ширины запрещённой зоны крупнокристаллического Ag_2S), ΔE_{ex} , от диаметра D квантовой точки сульфида серебра: $\Delta E_{\text{ex}} [\text{эВ}] = 4,8366D^{-2,1525} - 0,0959$. Диаметр D квантовой точки в этой зависимости берётся в нанометрах. Из такой зависимости следует, что в пределе при $D \rightarrow \infty$, т.е. для крупнокристаллического (bulk) сульфида серебра энергия связи экситона равна 0,096 эВ.

Ширина запрещённой зоны $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ зависит от температуры. Согласно [77, 78], E_g акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 300 К равна $\sim 0,8–1,0$ эВ. Общепринятая ширина запрещённой зоны E_g акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ при 300 К составляет $0,9–1,1$ эВ [11].

В нормальных условиях крупнокристаллический (bulk) сульфид цинка является прямозонным полупроводником. Для крупнокристаллического гексагонального сульфида цинка при $T = 300$ К эффективные массы электрона и дырки равны $m_e = 0,28m_0$ и $m_h = 0,49m_0$ [180]. С учётом этого приведённая масса экситона μ_{ex} гексагонального сульфида цинка ZnS равна $\sim 0,18m_0$.

Диэлектрическая постоянная гексагонального сульфида цинка при 300 К равна $\epsilon_{11} = \epsilon_{33} = 8,7$ [181], $\epsilon_{11} = 8,1$ и $\epsilon_{33} = 8,5$ [182] или $\epsilon_{11} = 8,31$ и $\epsilon_{33} = 8,76$ [183]. По данным [180] диэлектрические постоянные кубического и гексагонального сульфида цинка равны 8,9 и 8,75 соответственно. При величине приведённой массы экситона $\mu_{\text{ex}} = 0,18m_0$ и диэлектрической постоянной ϵ_{ZnS} от 8,1 до 8,76, в крупнокристаллическом сульфиде цинка ZnS размер R_{ex} первого экситонного состояния равен от $\sim 2,4$ до $\sim 2,6$ нм; диаметр $D_{\text{ex}} \approx 4,8–5,2$ нм.

Ширина запрещённой зоны E_g кубического $\alpha\text{-ZnS}$ при температуре 300 К составляет $\sim 3,54–3,76$ эВ [180, 184], E_g гексагонального вюрцита $\beta\text{-ZnS}$ равна $\sim 3,74–3,91$ эВ [184, 185].

Крупнокристаллический (bulk) сульфид кадмия является прямым полупроводником. Для крупнокристаллического сульфида кадмия при $T = 300$ К эффективные массы электрона и дырки равны $m_e = 0,19m_0$ и $m_h = 0,80m_0$ [186], $m_e = 0,21m_0$ [187] или $m_e = 0,205m_0$ и $m_h = 0,81m_0$ [188]. С учётом этого приведённая масса экситона μ_{ex} сульфида кадмия CdS равна $\sim 0,16m_0$.

Диэлектрические постоянные ϵ_{11} и ϵ_{33} сульфида кадмия, измеренные методом ультразвукового резонанса

при 300 К, равны 8,67 и 10,2 соответственно [189]. По данным эллипсометрических измерений [190], $\varepsilon_{\perp} = 8,28$ и $\varepsilon_{\parallel} = 8,73$ при 300 К. С учётом обобщённых данных [189–191] величина диэлектрической постоянной ε сульфида кадмия при 300 К равна ~9,0. При величине приведённой массы $\mu_{\text{ex}} = 0,16m_0$ и диэлектрической постоянной $\varepsilon_{\text{CdS}} = 9,0$ в крупнокристаллическом сульфиде кадмия CdS размер R_{ex} первого экситонного состояния с $n = 1$ равен ~3,0 нм; диаметр $D_{\text{ex}} \approx 6,0$ нм.

Ширина запрещённой зоны CdS сильно зависит от температуры. Детальный анализ температурной зависимости $E_g(T)$ сульфида кадмия был выполнен в работе [192]. Согласно [192], $E_g(T)$ монотонно понижается от ~2,58 до ~2,49 эВ при увеличении температуры от 0 до 300 К. Общепринятая ширина запрещённой зоны CdS при температуре 300 К составляет ~2,42 эВ [13].

Тригональная α -HgS и кубическая β -HgS фазы сульфида ртути являются прямозонными полупроводниками. Крупнокристаллическая (bulk) тригональная фаза α -HgS является широкозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны $E_g = 2,0$ –2,3 эВ [144, 193, 194]. В литературе данные об эффективных массах электронов и дырок в тригональном α -HgS отсутствуют.

По данным [195] эффективные массы электрона и дырки в кубическом сульфиде ртути β -HgS равны $m_e = 0,032m_0$ и $m_h = 0,041m_0$, а диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 11,36$. Согласно расчёту [196], величина ε составляет 12,9. Для указанных величин m_e , m_h и ε масса и радиус экситона в кубическом β -HgS составляют ~0,018 m_0 и ~33,4–37,9 нм. Размер (диаметр) экситона более чем в 100 раз превышает размер элементарной ячейки сульфида β -HgS.

По разным данным ширина запрещённой зоны β -HgS равна от 0,54 эВ [197] до 0,05 эВ [198] или отрицательна –0,15 эВ [199] и –0,19 эВ [200]. Согласно расчёту [196] в приближении обобщённого градиента в схеме Енгеля–Воско (the Engel–Vosko scheme) величина E_g для кубического сульфида ртути β -HgS равна –0,1 эВ. Малая и даже отрицательная по знаку величина энергетической щели в β -HgS связана с малостью спин-орбитального расщепления в селе [198].

Примерно до 1970-х годов орторомбический сульфид олова α -SnS на основе оптических измерений идентифицировали как полупроводник с непрямым переходом. Однако позднее в работе [201] в сульфиде олова наряду с непрямым был обнаружен прямой переход.

При $T = 300$ К эффективные массы дырки в монокристаллическом α -SnS в зависимости от направления равны $m_{ha} = m_{hb} = 0,2m_0$ и $m_{hc} = m_0$ [202–204], средняя эффективная масса дырки равна ~0,34 m_0 . Согласно [205], эффективные массы электрона в крупнокристаллическом (bulk) сульфиде олова зависимости от направления равны $m_{ea} = 0,45m_0$, $m_{eb} = 0,16m_0$ и $m_{ec} = 0,20m_0$, средняя эффективная масса электрона равна ~0,24 m_0 . Для указанных величин средняя приведённая масса экситона μ_{ex} в орторомбическом α -SnS равна ~0,14 m_0 .

Экспериментальная средняя величина диэлектрической постоянной ε при 300 К равна 12,5 [206]. По расчёту [205] ε крупнокристаллического орторомбического сульфида олова равна 11,7, 13,8 и 11,4 для осей a , b и c , средняя величина равна 12,3. Согласно [204], диэлектрическая постоянная сульфида α -SnS равна 19,5. При величине приведённой массы экситона $\mu_{\text{ex}} = 0,14m_0$ и диэлектрической постоянной ε_{SnS} от 12,3 до 19,5, в крупнокристаллическом

сульфиде олова радиус R_{ex} экситона равен от ~4,6 до ~7,4 нм; диаметр $D_{\text{ex}} \approx 9,2$ –14,8 нм.

Ширина запрещённой зоны E_g сульфида α -SnS равна 2,21 эВ [207] или 2,07 эВ [208] для непрямого перехода. По расчёту [205] ширина запрещённой зоны E_g для прямого перехода равна 1,32–1,62 эВ. В орторомбических плёнках α -SnS ширины запрещённой зоны для непрямого и прямого переходов зависят от стехиометрии сульфида и меняются от 1,07 до 1,25 эВ и от 1,30 до 1,39 эВ соответственно [204]. Согласно [209], температурная зависимость ширины непрямой оптической щели описывается функцией $E_g = 1,21 - 0,00048T$ [эВ].

В нормальных условиях крупнокристаллический (bulk) сульфид свинца PbS является прямым узкозонным полупроводником. При $T = 4$ К эффективные массы электрона и дырки в PbS равны $m_e = (0,092 \pm 0,012)m_0$ и $m_h = (0,090 \pm 0,015)m_0$ [210]. По данным [211] эффективные массы электрона и дырки в крупнокристаллическом сульфиде свинца при 300 К равны $m_e = m_h = 0,105m_0$, поэтому масса экситона $\mu_{\text{ex}} = 0,0525m_0$. Диэлектрическая постоянная ε сульфида свинца при 300 К равна 18 [212], 17,2 [213], 17,0 [211] или 16,4 [214]. При $\mu_{\text{ex}} = 0,0525m_0$ и диэлектрической проницаемости $\varepsilon \approx 17$ –18 для сульфида свинца размер R_{ex} первого экситонного состояния с $n = 1$ равен ~19 ε_{ab} или 17–18 нм.

Согласно результатам ранних работ 1950–1960-х годов и многих других исследований, обобщённых авторами [212, 215, 216], при температуре 300 К в монокристаллическом PbS и в поликристаллических плёнках PbS ширина запрещённой зоны E_g для прямых переходов равна 0,41 и 0,42 эВ соответственно.

Обобщённые параметры крупнокристаллических сульфидов, необходимые для оценки размера экситона, а также размеры экситона в рассмотренных сульфидах приведены в табл. 7.

Размер экситона пропорционален величине диэлектрической постоянной ε , которая заметно растёт в рядах $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$, $\text{ZnS} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{HgS}$ и $\text{SnS} \rightarrow \text{PbS}$, а также при переходе от сульфидов металлов первой В-подгруппы (Cu, Ag) к сульфидам металлов второй В-подгруппы (Zn, Cd, Hg) и к сульфидам металлов четвертой А-подгруппы (Sn, Pb). Массы экситона рассмотренных сульфидов меняются гораздо слабее, поэтому размер экситона, как и величина ε , тоже растёт в рядах $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$, $\text{ZnS} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{HgS}$, $\text{SnS} \rightarrow \text{PbS}$, а также при переходе от сульфидов металлов группы меди к сульфидам металлов группы цинка и далее к сульфидам металлов группы олова. С учётом размеров экситонов эффекты на электронных свойствах рассмотренных сульфидов можно наблюдать на достаточно крупных (≤ 15 нм) наночастицах сульфида свинца и существенно меньших наночастицах (≤ 3 –4 нм и $\leq 1,5$ –2 нм) сульфидов цинка и кадмия или меди и серебра соответственно, что хорошо согласуется с многочисленными экспериментальными данными, обобщёнными в работах [9, 11–13]. Наиболее явно размерные эффекты электронных и оптических свойств наблюдаются на коллоидных растворах сульфидных квантовых точек [11, 22–24, 179, 217, 218], на квантовых точках, диспергированных в стекле [219, 220] или полимерных матрицах [221–225], а также в сульфидных наноплёнках [138]. Размерные эффекты на различных свойствах рассмотренных полупроводниковых сульфидов, связанные как с размером экситонов, так и с другими

Таблица 7. Некоторые характеристики электронной структуры крупнокристаллических (bulk) полупроводниковых сульфидов при 300 К и радиусы экситонов

Сульфид	Эффективные массы электрона и дырки		Масса экситона μ_{ex}/m_0	Диэлектри- ческая постоянная ϵ	Ширина запрещённой зоны E_g , эВ	Литература	Радиус экситона R_{ex} , нм
	m_e/m_0 *	m_h/m_0					
Cu ₂ S	0,30–0,37	0,8	0,21–0,25	4,79	1,05–1,30 **, 1,3–1,9 ***	[67, 165, 167–171]	~ 1,0–1,2
α -Ag ₂ S	0,286	1,096	0,227	~ 6,0–8,8	0,9–1,1	[11, 77, 78, 175, 177, 178]	1,4–2,1
α -Ag ₂ S	0,42	0,81	0,277	~ 6,0–8,8	0,914	[176–178]	1,1–1,7
β -ZnS	0,28	0,49	0,18	8,10–8,76	3,74–3,91	[7, 180–185]	2,4–2,6
α -ZnS	–"	–"	–"	8,9	3,54–3,76	[7, 180, 184]	2,6
β -CdS	0,19–0,21	0,80–0,81	0,16	9,0	2,42–2,49	[13, 186–192]	3,0
β -HgS	0,032	0,041	0,018	11,36–12,90	от –0,2 до 0,5	[193–200]	33,4–37,9
α -SnS	0,24	0,34	0,14	12,3, 19,5	2,1–2,2 **, 1,3–1,6 ***	[201–208]	~ 4,6–7,4
PbS	0,105	0,105	0,0525	16,4–18,0	0,41–0,42	[210–216]	17–18

* $m_0 = 9,1 \times 10^{-31}$ кг — масса покоя свободного электрона;

** ширина запрещённой зоны для непрямых переходов;

*** ширина запрещённой зоны для прямых переходов.

причинами (усиление квантовой локализации, биэкстонные эффекты, трансформация плотности состояний, влияние морфологии наночастиц, изменение вида и границ фононного спектра) и условиями синтеза, обсуждаются в разделе 4.

4. Размерные эффекты на свойствах наноструктурированных сульфидов

По данным [166] радиус экситона в Cu_{2-x}S составляет от 3,5 до 5 нм. По более точной оценке максимальный радиус экситона равен ~ 3,8 нм (см. табл. 7), а диаметр экситона в сульфиде Cu₂S не превышает 8 нм, поэтому реальные, а не надуманные квантовые размерные эффекты в Cu₂S могут наблюдаться для частиц размером 8 нм и менее. В литературе сведений о получении и оптических свойствах наноструктурированного сульфида Cu₂S (Cu_{2-x}S) с наночастицами такого размера нет. В работе [166] описан синтез нанокристаллов CuS, Cu_{1,97}S и Cu_{1,8}S соноэлектрохимическим и гидротермальным методами и методом термолиза. Согласно [166], размер нанокристаллов, синтезированных соноэлектрохимическим методом, составляет от ~ 5 до ~ 15 нм, диаметры наночастиц, полученных гидротермальным методом, равны ~ 20–25 нм, а диаметры наночастиц, полученных термолизом, достигают ~ 30 нм. На всех измеренных UV-Vis спектрах поглощения синтезированных нанокристаллов сульфида меди наблюдался широкий пик около 400–600 нм, причём для более мелких нанокристаллов, синтезированных соноэлектрохимическим и гидротермальным методами, положение пика несколько смешено в коротковолновую область, что, по мнению авторов [166], можно рассматривать как синий сдвиг. Однако количественной обработки UV-Vis спектров поглощения и оценки ширины запрещённой зоны в работе [166] нет. В работе [49] для наночастиц гексагонального ковеллина CuS размером ~ 17–19 нм на UV-Vis спектрах поглощения обнаружен значительный синий сдвиг, рассчитанные энергии запрещённой зоны составили ~ 4,3 эВ. В связи с тем что размер

наночастиц CuS довольно велик (много больше диаметра экситона), этот результат вызывает большие сомнения. В целом в литературе по нанокристаллическому сульфиду меди нет надёжных сведений о квантовых размерных эффектах.

Гораздо более надёжными являются результаты по зависимости ширины запрещённой зоны сульфидов Cu_{2-x}S от их состава. Увеличение ширины запрещённой зоны происходит с увеличением значения x в крупнокристаллических (bulk) сульфидах меди: E_g равна 1,2 эВ для Cu₂S, 1,5 эВ для Cu_{1,8}S и 2,0 эВ для CuS [166]. Оптические свойства CuS, рассчитанные в работе [226], находятся в разумном согласии с экспериментальными результатами [166].

Спектры оптического поглощения наночастиц сульфида меди Cu_{2-x}S одинакового размера 13,0–13,7 нм, но разного состава (рис. 13) получены в работе [227]. Для наночастиц сульфида меди наблюдаемая в спектрах поглощения полоса является плазмонной полосой и связана с изменением плотности носителей заряда — дырок. Из рисунка 13 хорошо видно смещение пика поглощения от 1090 нм для Cu_{1,1}S до 1250 нм для Cu₂S.

В последние годы наночастицы CuS с разной морфологией привлекают внимание благодаря возможности применения для изучения раковых опухолей [20]. Возможности биомедицинского применения наноструктурированного сульфида меди связаны с его фотоконверсионной эффективностью, т.е. со способностью преобразовывать NIR-излучение в тепловую энергию, которая далее может использоваться для удаления раковых клеток [228]. В недавнем исследовании [229] наночастицы CuS размером 11 ± 3 нм предложено использовать как эффективное контрастное вещество при изучении биологических тканей. Наночастицы CuS перспективны для очистки воды путём фотокатализического разложения (photodegradation) загрязняющих примесей (родамин, метиллен и др.) даже при естественном солнечном свете (излучении) [228, 230].

Диаметр экситона в сульфиде серебра Ag₂S составляет около 4 нм (см. табл. 7), поэтому явные размерные

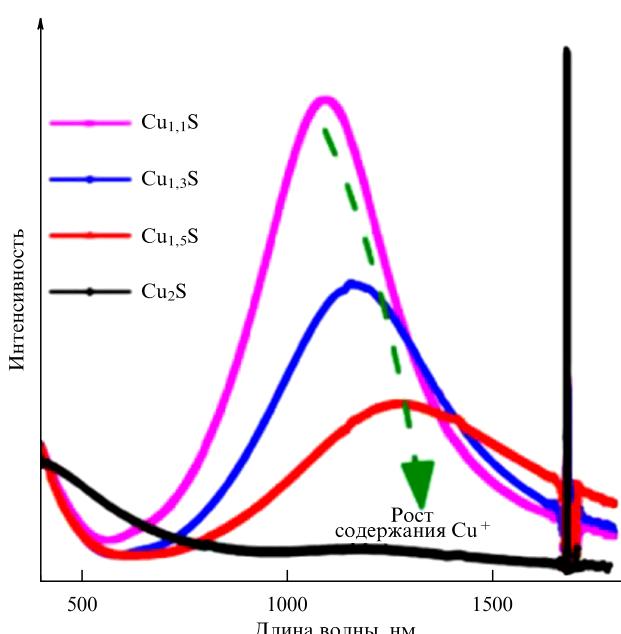


Рис. 13. Смещение плазмонной полосы в зависимости от состава сульфида меди. Сильный пик при 1700 нм обусловлен растворителем. (Воспроизведено из [227] с разрешения American Chemical Society.)

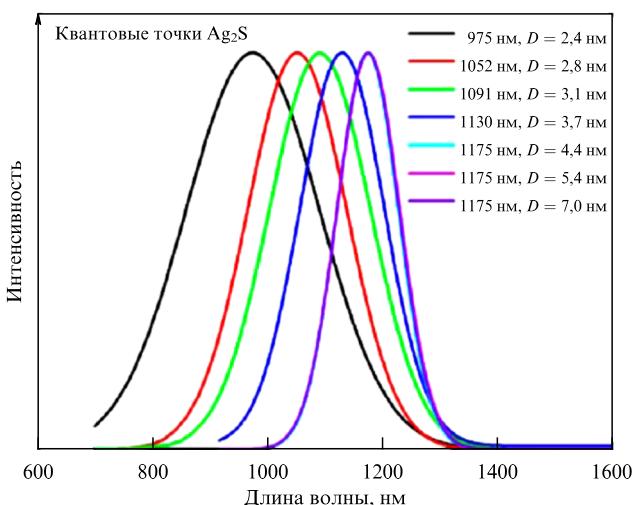


Рис. 14. Изменение фотолюминесцентных эмиссионных спектров в зависимости от размера квантовых точек Ag_2S при возбуждении излучением с длиной волны 785 нм. Указаны размеры квантовых точек и длины волн, соответствующие максимумам пиков фотолюминесценции. (Воспроизведено из [179] с разрешения American Chemical Society.)

эффекты на электронных свойствах могут наблюдаться для наночастиц сульфида менее 4 нм. Как пример на рис. 14 показано изменение фотолюминесцентных эмиссионных спектров в зависимости от размера квантовых точек Ag_2S [179]. Положение максимума флуоресценции квантовых точек Ag_2S изменяется от ~ 975 до ~ 1175 нм при увеличении их размера D от 2,4 до 4,4 нм. При дальнейшем увеличении размера квантовых точек от 4,4 до 7,0 нм положение пиков фотолюминесценции остаётся постоянным и соответствует 1175 нм.

Непрерывный синий сдвиг фотолюминесценции квантовых точек Ag_2S от 1175 до 975 нм может быть связан с усилением эффекта квантового конфайнмента (кван-

товой локализации) и увеличением ширины запрещённой зоны E_g вследствие уменьшения размера квантовых точек Ag_2S . Почти постоянное положение пиков фотолюминесценции при 1175 нм для квантовых точек Ag_2S с граничным размером 4,4 нм и более является свидетельством перехода из режима сильного квантового конфайнмента к режиму слабого квантового конфайнмента. В соответствии с этим радиус экситона R_{ex} сульфида серебра Ag_2S можно экспериментально оценить как половину или меньше половины граничного размера 4,4 нм, т.е. $\leq 2,2$ нм, что хорошо согласуется с оценкой R_{ex} , приведённой в табл. 7. Аналогичная зависимость фотолюминесценции квантовых точек Ag_2S от их размера в интервале 2,3–15,0 нм приведена в работе [11]. Описанные в [11] квантовые точки Ag_2S получены в коллоидных растворах из нитрата серебра и сульфида натрия по методике, представленной в работе [218]. При увеличении размера квантовых точек Ag_2S от 2,3 до 4,2 нм пики фотолюминесценции смещаются от ~ 960 до ~ 1170 нм, но при дальнейшем увеличении размера квантовых точек положение этих пиков практически не меняется и соответствует 1166–1176 нм. Согласно [231], пик фотолюминесценции квантовых точек Ag_2S размером $\sim 1,5$ нм наблюдается при длине волны ~ 640 нм.

Влияние размера частиц Ag_2S на положение пика фотолюминесценции [179] согласуется с экспериментальными данными [218] по размерной зависимости ширины запрещённой зоны сульфида серебра, определённой по оптическим спектрам отражения нанопорошков Ag_2S со средним размером частиц ~ 500 , ~ 90 , ~ 60 и ~ 17 нм. Количественный анализ экспериментальных данных, проводившийся в интервале длин волн от 650–700 до 1400–1500 нм, показал, что ширина щели E_g для порошка Ag_2S с размером частиц ~ 500 нм равна $\sim 0,88$ эВ и совпадает с величиной $E_g \cong 0,9$ эВ объёмного (bulk) сульфида серебра $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Для нанопорошков Ag_2S с размером частиц ~ 90 , ~ 60 и ~ 17 нм величина E_g составила $\sim 0,96$, $\sim 1,21$ и $\sim 1,67$ эВ. Наличие в таких достаточно крупных нанопорошках синего сдвига полосы оптического поглощения не вполне ясно. Наблюдавшееся в работе [218] увеличение E_g может быть обусловлено не только уменьшением размера наночастиц, но и особенностями синтеза, который проводился осаждением из водных растворов AgNO_3 и Na_2S при небольшом избытке сульфида натрия в присутствии ацетата натрия. Известно [232, 233], что при избытке серы S возможно образование S–S-связей, причём образовавшиеся частицы S_2^{2-} и S_n^{2-} будут адсорбироваться на поверхности Ag_2S , затем ионы Ag^+ будут реагировать с ними, а это может привести к образованию соединений Ag_2S_2 и Ag_2S_n , увеличивающих ширину запрещённой зоны Ag_2S . Косвенно наличие в нанопорошках Ag_2S кластеров типа $(\text{AgS})_n$ было подтверждено данными спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии) [234].

Генерация биэкситонов фотонами высокой энергии и многофотонным поглощением в квантовых точках Ag_2S изучена в работе [235]. Независимо от размера квантовых точек Ag_2S получены два разных времени жизни ~ 10 и 135 – 175 пс, что указывает на существование слабосвязанных и прочносвязанных экситонов.

Помимо размерных эффектов на электронных и оптических свойствах вnanoструктурированном сульфиде серебра обнаружены размерные эффекты на таких решёточных свойствах, как коэффициент термического

расширения и теплоёмкость. Влияние малого размера частиц на эти свойства Ag_2S связаны с изменениями вида и границ фононного спектра. В фононном спектре малых частиц появляются низкочастотные моды, отсутствующие в спектре объёмного крупнокристаллического (bulk) кристалла [145, 146]. Согласно [145, 146, 236], в наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенного наибольшего размера частицы D , т.е. $\lambda \leq 2D$, поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой $\omega_{\min} \geq 2\pi c_t / (2D)$, где c_t — скорость распространения поперечных упругих колебаний (поперечная скорость звука). В объёмных (bulk) кристаллах такого ограничения нет. Кроме того, фононный спектр ограничен со стороны высоких частот.

В работе [237] с учётом указанных ограничений фононного спектра показано, что теплоёмкость и коэффициент термического расширения нанокристаллического вещества являются функциями не только температуры T , но и размера D малой частицы.

Авторы работ [92, 238] экспериментально установили, что средний коэффициент термического расширения α_{aver} и теплоёмкость C_p нанокристаллического сульфида серебра в изученном интервале температур 293–970 К больше, чем α_{aver} и C_p крупнокристаллического Ag_2S (рис. 15). Аналогичный эффект — в $\sim 1,7$ раза больший коэффициент термического расширения α наноплёнки PbS в сравнении с объёмным крупнокристаллическим PbS — обнаружили авторы [237].

Очень интересным результатом является обнаруженное в работе [239] влияние малого размера частиц сульфида серебра со структурой акантита на появление нестехиометрии в металлической подрешётке сульфида. Тщательный анализ кристаллической структуры нанопорошка сульфида серебра со средним размером частиц 43 ± 6 нм, выполненный в работе [239], показал, что степени заполнения позиций металлической подрешётки атомами серебра несколько меньше 1 и равны $\sim 0,96$ – $0,97$. Это означает, что наночастицы сульфида серебра с размером менее ~ 50 нм являются нестехиометрическими, имеют состав $\sim \text{Ag}_{1,93}\text{S}$ и содержат вакантные узлы в металлической подрешётке. Измерения времени жизни позитронов в нанокристаллическом сульфиде серебра с размером частиц ~ 50 нм [93] подтвердили наличие вакансий в металлической подрешётке данного соединения. Симметрийный анализ кристаллических структур акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, выполненный с учётом нестехиометрии подрешётки серебра в этих фазах, показал, что превращение аргентит–акантит можно рассматривать как переход беспорядок–порядок в двух подрешётках аргентита (неметаллической и металлической), усложнённый статическими смещениями атомов серы и серебра.

Оценённый радиус экситона в сульфиде $\beta\text{-ZnS}$ составляет $\sim 2,5$ нм (см. табл. 7); такая же величина R_{ex} для сульфида цинка приведена в работе [240]. Вследствие малого размера экситона размерные эффекты на электронных и оптических свойствах сульфида цинка могут наблюдаться на квантовых точках диаметром 5 нм и менее, которые достаточно трудно синтезировать. Поэтому большинство работ по наноструктурированному сульфиду цинка связано с изучением его свойств в зависимости от морфологии, а последняя весьма разнообразна (от наносфер до нанопроволок, нановолокон,

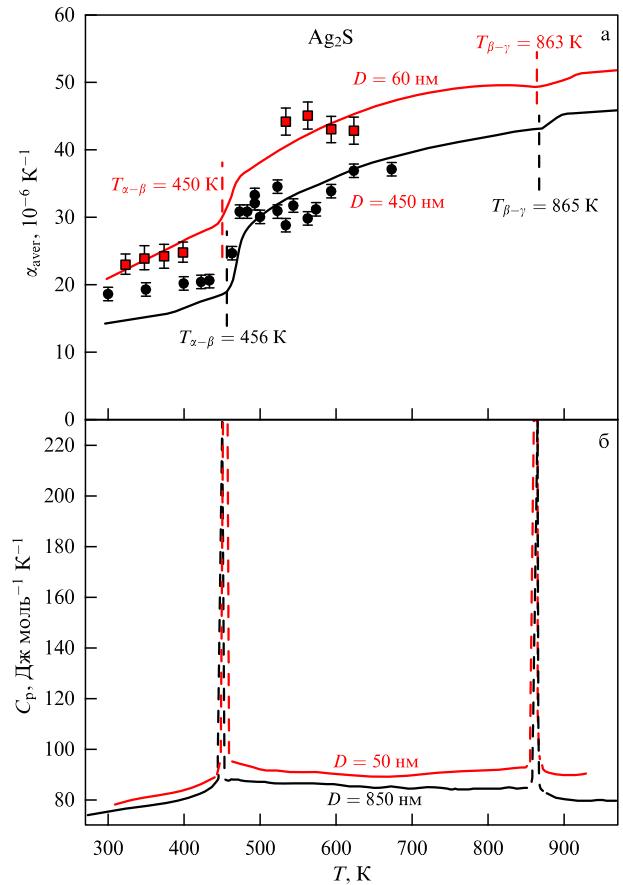


Рис. 15. Изменения (а) среднего коэффициента термического расширения α_{aver} и (б) молярной теплоёмкости C_p нанокристаллического и крупнокристаллического сульфида серебра в области температур 293–970 К. Для сравнения показаны коэффициенты расширения α_{aver} крупнокристаллического (кружки) и нанокристаллического (квадраты) сульфидов серебра, измеренные методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. Температуры $T_{z-\beta}$ и $T_{\beta-\gamma}$ фазовых переходов $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ – $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ – $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ показаны вертикальными штриховыми прямыми. (Рисунок построен автором обзора на основе данных [92, 238].)

нанотрубок, наностержней, наноремней, нанолент и плёнок). Действительно, в обзора [4, 5, 7] по наноструктурированному ZnS основное внимание уделено именно его морфологии.

Влияние размера наночастиц (нанокристаллитов) ZnS на ширину запрещённой зоны рассмотрено в экспериментальных и теоретических работах [241–245]. В работе [241] нанокристаллиты сульфида цинка размером $1,8 \pm 0,1$, $2,2 \pm 0,1$ и $3,0 \pm 0,2$ нм были синтезированы из ацетата цинка и тиоглицерола, растворённых в диметилформамиде, с использованием сульфида натрия. Изменения UV-vis оптических спектров поглощения показали, что ширина запрещённой зоны E_g сульфида цинка с нанокристаллитами размером 3,0, 2,2 и 1,8 нм увеличивается от 4,3 до 4,55 и 4,85 эВ соответственно. Таким образом, в нанокристаллитах ZnS наблюдается эффект квантового конфайнмента, ведущий к увеличению ширины запрещённой зоны E_g при уменьшении размера нанокристаллитов. Согласно [242], величина E_g нанокристаллита сульфида цинка размером 2 нм равна 4,5 эВ. Экспериментально наблюдаемый синий сдвиг полосы поглощения нанокристаллитов ZnS позднее был подтверждён теоретическими расчёты [243]. Рост ширины

запрещённой зоны E_g от 3,7 до 3,9 и 4,3 эВ при уменьшении размера наночастиц ZnS от 7,9 до 5,6 и 5,1 нм обнаружен в работе [245].

Разное по величине изменение E_g , зависящее как от размера, так и от морфологии нанотрубок, нанопроволок и нанолистов сульфида цинка, следует из расчётов [244]. Например, согласно расчётом, выполненным в приближении локальной плотности (LDA), E_g нанопроволок ZnS диаметром $\sim 0,82$, $\sim 1,19$, $\sim 1,99$ и $\sim 2,66$ нм увеличивается относительно ширины запрещённой зоны $E_{g\text{-bulk}}$ крупнокристаллического (bulk) ZnS на $\sim 0,98$, $\sim 0,78$, $\sim 0,51$ и $\sim 0,26$ эВ соответственно. Увеличение диаметра однослойных нанотрубок ZnS от 0,79 до 1,15 и 1,88 нм тоже приводит к росту E_g однослойных нанотрубок ZnS относительно $E_{g\text{-bulk}}$ на 0,96, 0,86 и 0,80 эВ, т.е. на несколько большую величину.

Биэкситонная эмиссия была обнаружена в работе [246] на фотолюминесцентных свойствах монокристаллов ZnS при их облучении лазером с длиной волны 325 нм (энергия возбуждения 3,814 эВ). Эмиссионная линия, обнаруженная при энергии 3,791 эВ, является биэкситонной, что подтверждается сверхлинейным ростом её интенсивности при увеличении мощности возбуждения. Энергия связи биэкситона и время его жизни в ZnS при температуре 12 К составляют около 9 мэВ и 52 пс соответственно [246].

В монографии [247] указано, что радиус экситона для сульфида кадмия находится в интервале $\sim 2,1 - 4,5$ нм. Согласно [248], для CdS радиус экситона равен 3,0 нм, с чем согласуется сделанная оценка $R_{\text{ex}} = 3$ нм (см. табл. 7). С учётом величины R_{ex} размерные эффекты на электронных и оптических свойствах сульфида кадмия можно обнаружить при изучении нанокристаллов и квантовых точек диаметром 6 нм и менее.

Впервые квантовый размерный эффект в полупроводниках, а именно коротковолновый сдвиг линий экситонного поглощения наночастиц CuCl в стеклянной матрице, был обнаружен в работе [148].

Сульфид кадмия — тот полупроводник, в котором были обнаружены и детально объяснены размерные эффекты, возникающие на электронных и оптических свойствах при уменьшении частиц CdS до наноразмерного масштаба [186, 187, 249–254]. Согласно теоретической модели [249], учитывающей дисперсию размеров наночастиц, эффективная ширина запрещённой зоны E_g увеличивается с уменьшением радиуса R наночастицы: $E_g = E_{g0} + 0,71\pi^2\hbar/(2\mu_{\text{ex}}R^2)$, где E_{g0} — оптическая ширина запрещённой зоны крупнокристаллического полупроводника. Это приводит к синему сдвигу края полосы поглощения. Позднее Брюс [186, 253] предложил формулу для оценки величины сдвига края полосы поглощения в зависимости от размера наночастиц: $\Delta E = \pi^2\hbar/(2\mu_{\text{ex}}R^2) - 1,78e^2/(\varepsilon R)$.

Трансформацию плотности состояний и синий сдвиг полосы поглощения при уменьшении наночастиц CdS впервые обнаружил Л. Брюс в работе [186]. Для наночастиц CdS с размерами от 1,5 до 40 нм, диспергированных в матрице стекла, синий сдвиг возрастал с уменьшением размера частиц и составил 0,8 эВ для наночастиц размером 1,5 нм [186]. Последующих публикаций о размерных эффектах в nanostructured CdS было довольно много, здесь будут упомянуты лишь несколько.

Согласно [254], ширина запрещённой зоны E_g , соответствующая наночастицам CdS с размером ~ 5 , ~ 2 и

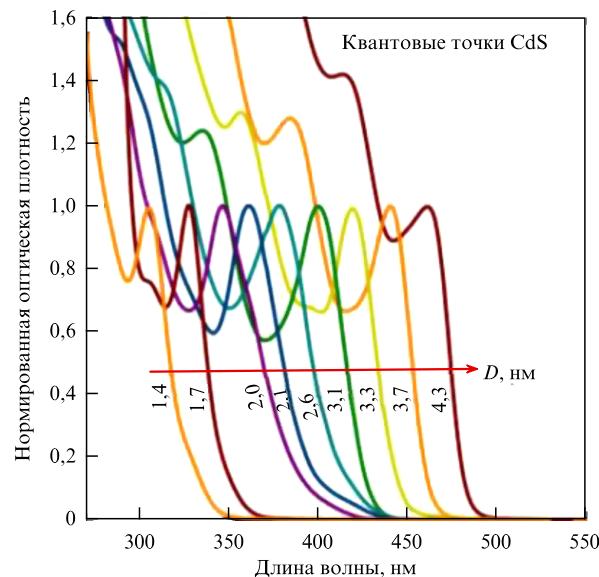


Рис. 16. Спектры поглощения квантовых точек CdS размером от 1,4 до 4,3 нм (направление увеличения размера квантовых точек показано стрелкой). (Рисунок построен автором обзора на основе данных [257].)

$\sim 0,7$ нм, равна 2,76, 3,57 и 3,85 эВ соответственно. Синий сдвиг полосы поглощения при уменьшении размеров наночастиц CdS наблюдался в работе [255].

В работе [256] нанокристаллы сульфида кадмия размером от 2,0 до 5,3 нм были синтезированы из оксида кадмия и серы. Измерения UV-vis оптических спектров поглощения и фотолюминесценции обнаружили систематическое смещение наблюдаемых полос в область меньших длин волн при уменьшении размера нанокристаллов. Экспериментально наблюдаемый синий сдвиг полосы поглощения и трансформация плотности состояний нанокристаллов CdS были подтверждены теоретически [243]. Смещение полосы поглощения в область меньших длин волн (рис. 16) и соответственно больших энергий при уменьшении размера квантовых точек CdS было обнаружено в работе [257].

Флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия размером от 2 до 6 нм, полученных из коллоидных растворов хлорида кадмия CdCl_2 и сульфида натрия Na_2S , изучена в работах [258, 259]. В спектрах присутствовали достаточно узкий пик флуоресценции и широкий длинноволновый пик. Авторы [258, 259] отметили наличие размерного эффекта на спектрах флуоресценции. Изучение оптического поглощения и фотолюминесценции наночастиц CdS, полученных в стеклянной матрице [260], обнаружило синий сдвиг полосы оптического поглощения. Для наночастиц CdS размером 4 и 6 нм оценённая ширина запрещённой зоны составила $\sim 2,8$ и $\sim 2,6$ эВ. Увеличение размера наночастиц CdS сопровождалось смещением полосы фотолюминесценции в длинноволновую область, подтверждая наличие размерного эффекта.

Согласно [57–59, 100], малый (менее 10 нм) размер наночастиц CdS оказывается на их кристаллической структуре путём формирования специфической разупорядоченной гексагональной структуры со случайным (непериодическим) чередованием плотноупакованных атомных плоскостей. Особенности этой разупорядоченной структуры наночастиц CdS описаны в разделе 2.2.

Оценённый радиус экситона в кубическом сульфиде ртути $\beta\text{-HgS}$ составляет 34–38 нм (см. табл. 7). При такой большой величине R_{ex} размерные эффекты на электронных и оптических свойствах сульфида $\beta\text{-HgS}$ могут наблюдаться для довольно крупных частиц размером менее 70 нм. Однако работ по изучению квантового размерного эффекта в сульфиде ртути мало. По-видимому, это обусловлено ядовитостью соединений ртути.

В работе [194] были синтезированы нанокристаллические плёнки сульфида ртути с кубической структурой $\beta\text{-HgS}$ и средним размером кристаллитов 15 нм. Ширина запрещённой зоны E_g , найденная по оптическим спектрам поглощения двух разных плёнок, составила 1,38 и 2,06 эВ. Согласно [194], наблюдаемый заметный рост E_g наноплёнок по сравнению с $E_{g\text{-bulk}}$ крупнокристаллического (bulk) $\beta\text{-HgS}$ обусловлен квантовым размерным эффектом.

Согласно [194], квантовые точки $\beta\text{-HgS}$ со средним размером $4,0 \pm 0,5$ по данным электронной микроскопии или 21 ± 3 нм по данным рентгеновской дифракции имеют $E_g = 1,21$ эВ. Сильное поглощение в ультрафиолетовой области при длине волны 356 нм, соответствующее $E_g = 3,2$ эВ, было обнаружено в UV-vis спектрах поглощения наночастиц $\beta\text{-HgS}$ со средним размером ~ 39 нм [261].

В работе [262] были синтезированы наночастицы тригонального сульфида $\alpha\text{-HgS}$ размером $\sim 8\text{--}9$ нм. Измерения спектров оптического поглощения обнаружили синий сдвиг полосы поглощения и увеличение ширины запрещённой зоны на 0,1–0,2 эВ относительно E_g крупнокристаллического (bulk) сульфида $\alpha\text{-HgS}$. Таким образом, квантовый размерный эффект наблюдается и на тригональном сульфиде ртути $\alpha\text{-HgS}$.

Диаметр экситона в сульфиде олова $\alpha\text{-SnS}$ составляет $\sim 9\text{--}15$ нм (см. табл. 7), поэтому явные размерные эффекты на электронных свойствах могут наблюдаться для наночастиц сульфида олова размером менее 10–15 нм.

В работе [263] нанокристаллы орторомбического (пр. *Ptta*) сульфида олова $\alpha\text{-SnS}$ размером 3,2–4,0 нм были осаждены из раствора SnCl_2 в триэтаноламине сульфидом натрия Na_2S . Анализ UV-Vis спектров оптического поглощения обнаружил сильный синий сдвиг, соответствующий ширине прямой запрещённой зоны нанокристаллов SnS , равной 1,74 эВ. Расчёт оптической ширины запрещённой зоны E_g в зависимости от размера нанокристаллов SnS подтвердил экспериментально квантовый размерный эффект и увеличение E_g от $\sim 1,42$ до $\sim 2,34$ эВ при уменьшении размера наночастиц от 10 до 2 нм [263]. Согласно расчёту [205], увеличение числа слоёв SnS в модельных одно- и двухслойной структурах сопровождается уменьшением ширины запрещённой зоны с 2,72 до 1,57 эВ, что является проявлением размерного эффекта. Небольшое увеличение E_g до 1,6–1,7 эВ плёнок сульфида олова с размером частиц ~ 45 нм по сравнению с шириной запрещённой зоны $\sim 1,5$ эВ крупнокристаллического (bulk) SnS , обнаруженное в работах [264, 265], обусловлено, скорее всего, не размерным эффектом, поскольку частицы сульфида олова в несколько раз больше размера экситона. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого небольшого увеличения E_g [264, 265] может быть изменение фазового состава плёнок от SnS до Sn_2S_3 .

Радиус экситона в сульфиде свинца PbS равен $\sim 17\text{--}18$ нм (см. табл. 7), а диаметр экситона не превышает

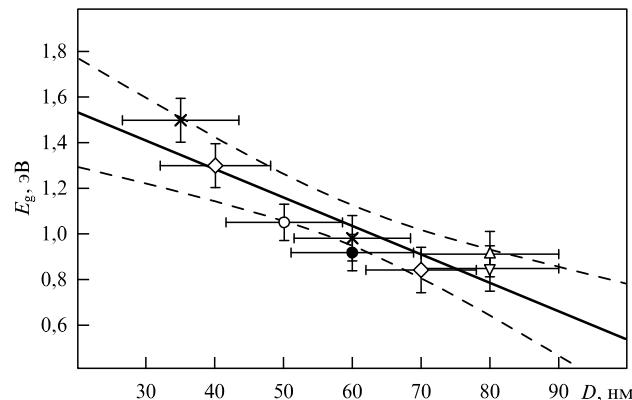


Рис. 17. Изменение ширины запрещённой зоны E_g в наноплёнках PbS с наночастицами разного размера D . Штриховыми кривыми показан 95%-ный доверительный интервал определения E_g как функции размера частиц D . (Воспроизведено из [138] с разрешения Elsevier.)

36 нм, поэтому квантовые размерные эффекты могут наблюдаться на электронных и оптических свойствах наноструктурированного сульфида свинца с частицами менее ~ 35 нм. Большой размер экситона и малые эффективные массы носителей заряда (электронов и дырок) в наноплёнках PbS способствуют делокализации заряда и высокой подвижности носителей.

Исследование оптического пропускания и поглощения наноплёнок PbS с разным средним размером частиц в работе [138] показало, что уменьшение частиц сопровождается смещением полосы поглощения в область меньших длин волн и увеличением E_g , т.е. синим сдвигом (рис. 17).

Средний размер частиц PbS в наноплёнках [138] примерно в два раза больше размера экситона, однако ширина запрещённой зоны E_g заметно больше, чем в крупнокристаллическом (bulk) сульфиде PbS . Причиной этого является заметная дисперсия размера наночастиц и присутствие в наноплёнках малых частиц размером менее $\sim 10\text{--}30$ нм, которые и обуславливают рост ширины запрещённой зоны. Более явно размерный эффект наблюдался на изолированных наночастицах PbS размером 18, 12 и 8 нм, диспергированных в полимерной матрице [266]. Для таких наночастиц величина E_g составила $\sim 2,4$, $\sim 2,62$ и $\sim 2,8$ эВ. По данным [267] коллоидные наночастицы PbS размером от 2,4 до 3,0 нм, синтезированные в водной микроэмulsionи гептана, имеют ширину запрещённой зоны от 3,45 до 3,30 эВ. Сильная зависимость ширины запрещённой зоны E_g коллоидных квантовых точек PbS и, особенно, PbSe отмечена в обзоре [23] и работе [268].

Экситонные эффекты в квантовых точках PbS , связанные с генерацией множественных экситонов, описаны в работе [269]. При энергии облучающих фотонов, меньшей, чем ширина запрещённой зоны E_g , квантовая точка может поглотить более одного фотона с образованием нескольких экситонов, однако энергия фотонов мала для создания множественных экситонов, но достаточна для возникновения в PbS биэкситонов с временем жизни ~ 80 пс. Генерация множественных экситонов в квантовых точках PbS наблюдалась при энергии фотонов, в 3,9 раза большей, чем E_g .

Уменьшение размера наночастиц PbS в плёнках привело к изменению кристаллической структуры сульфида

свинца [138]. Новая кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структура, обнаруженная в наноплёнках PbS, относится к структурному типу $D0_3$. С учётом кристаллической структуры наноплёнки и степеней заполнения позиций 4(б) и 8(с) формулу наноплёнки сульфида свинца можно представить как $PbS_{0,84}^{4(b)}S_{0,16}^{8(c)} \equiv Pb(S_{0,84}\square_{0,16})^{4(b)}(S_{0,16}\square_{0,84})^{8(c)}$, где \square — структурная вакансия.

Регулирование ширины запрещённой зоны полупроводниковых сульфидов позволяет существенно расширить их применение, и основным путём такого регулирования является уменьшение размера сульфидных наночастиц. Другим путём является создание композиционных (гибридных) сульфидных наноматериалов типа взаимных твёрдых растворов и гетеронаноструктур. Большое число гетеронаноструктур создано на основе сульфида цинка — изолированные наночастицы ZnSe/ZnS размером ~ 5 нм [270], допированные Mn квантовые точки ZnS:Mn²⁺ [271], микросферы CdSe/ZnS и наноструктуры типа ядро/оболочка MnS/ZnS с высокой фотolumинесценцией [272, 273], излучающие зелёный и красный свет гетеронаноструктуры CdSe/ZnS/CdSZnS и CdSe/CdS/ZnS/CdSZnS [274], гетеронаноструктуры ZnS/Ag₂S [275]. Заметим, что часто одним из компонентов гетеронаноструктур с сульфидом цинка является CdS. Сульфид кадмия CdS тоже образует множество гетеронаноструктур [276–278]. В последнее время развивается получение наноструктурированных сульфидных твёрдых растворов Cu_xPb_{1-x}S [279], CdPbS [280], CdZnS [281], Ag_xPb_{1-x}S [282], Cu₂SnS₃ и Cu₂ZnSnS₄ [283] и многих других, а также наноструктурированных сферических частиц ZnS [284].

Недавние публикации по синтезу, свойствам и применению квантовых точек CuS и Cu₂S [285, 286], Ag₂S [287, 288], ZnS [289, 290], CdS [291–293], HgS [294, 295], SnS [296, 297], PbS [298, 299] подтверждают актуальность исследований наносостояния сульфидных полупроводников.

5. Заключение

Сульфидные наноструктуры сохраняют все преимущества крупнокристаллических полупроводниковых сульфидов, усиливая их прикладные свойства и расширяя область применения.

Контроль кристаллической структуры и морфологии сульфидов, особенно наноструктурированных, играет важную роль в достижении желаемых электронных и решёточных свойств, поскольку уменьшение размера частиц до наноразмерного масштаба может модифицировать структуру, изменения её стехиометрию и даже симметрию.

Размер экситона является характерным параметром электронной структуры, который позволяет критически оценивать наблюдаемые изменения свойств нанокристаллических сульфидов и соотносить их с размером наночастиц. Масса экситона сульфидов меди, серебра, цинка, кадмия и олова составляет $\sim 0,15–0,25m_0$, тогда как в сульфидах ртути и свинца масса экситона заметно меньше и равна $\sim 0,02–0,05m_0$. Вследствие малой массы экситона и большой диэлектрической постоянной сульфиды ртути и свинца имеют самые большие экситоны диаметром от ~ 35 до ~ 75 нм. Это позволяет легко регулировать электронные свойства наноструктурированных сульфидов ртути и свинца уменьшением размера

наночастиц до 40–70 нм и менее. Разнообразные методы синтеза сульфидов HgS и PbS с наночастицами таких и меньших размеров достаточно хорошо развиты.

Диаметр экситона в сульфидах меди, серебра, цинка, кадмия и олова составляет менее 8–10 нм, и размерные квантовые эффекты в этих соединениях экспериментально наблюдаются для наночастиц близкого и меньшего размера. В связи с трудностью синтеза очень малых наночастиц свойства наноструктурированных сульфидов меди, серебра, цинка и олова регулируют в основном путём допирования и создания композиционных наноструктур.

Переход от объёмных крупнокристаллических (bulk) сульфидов к нанокристаллическим приводит к трансформации плотности состояний, увеличению ширины запрещённой зоны и синему смещению полосы спектров поглощения. Другим эффектом от перехода сульфидов в наносостояние служит появление или увеличение их нестехиометрии, что сказывается на фоновом спектре и решёточных свойствах.

Наиболее мелкие сульфидные наночастицы (коллоидные квантовые точки) размером менее 5 нм получают в коллоидных растворах. Коллоидный метод синтеза в органических растворителях привёл к революции в получении коллоидных квантовых точек, что было отмечено Нобелевской премией 2023 года в области химии "За открытие и синтез квантовых точек". Лауреатами премии стали M.G. Bawendi, L.E. Brus и наш соотечественник А.И. Екимов. А.И. Екимов совместно с А.А. Онущенко в 1981 году первыми обнаружили, что наночастицы CuCl в стеклянной матрице в зависимости от их размера поглощали свет с разной длиной волны. Через два года L.E. Brus с коллегами установили, что оптические свойства наночастиц CdS в коллоидном растворе отличаются от тех же свойств крупнокристаллического CdS и изменяются по мере роста наночастиц. M.G. Bawendi и соавторы разработали воспроизводимую методику синтеза в органических растворителях типа триоктилfosфина и триоктилfosфиноксида коллоидных почти монодисперсных квантовых точек сульфида, селенида и теллурида кадмия с узким размерным распределением.

Важной задачей является обеспечение однородной морфологии наноструктурированных сульфидов, которая существенно зависит от способа получения, состава и кристаллической структуры. Особенно разнообразной морфологией наноструктур обладают сульфиды цинка и свинца. В общем случае морфология частиц обусловлена минимизацией их поверхностной энергии и кинетическими условиями роста. Наночастицы, как правило, термодинамически неравновесны, поэтому их разнообразная морфология является следствием метастабильности, т.е. нахождения системы в том или ином локальном минимуме свободной энергии. Варьирование различных кинетических параметров синтеза (температура, давление, концентрация реагентов, продолжительность синтеза, величины пересыщения и pH растворов, скорости нагрева и охлаждения) позволяет контролировать форму наночастиц.

Сульфиды находят широкое применение в микро- и оптоэлектронике для изготовления элементов различных оптических приборов и устройств, в биологии и медицине. Они используются для создания инфракрасных датчиков и фотодетекторов, лазеров ближнего и сред-

нега инфракрасного диапазонов, переключателей сопротивления, энергонезависимых устройств памяти, детекторов ультразвука, термоэлектрических преобразователей, оптических переключателей. Эти сульфиды применяются как люминофоры для люминесцентных приборов, светодиодов и жидкокристаллических дисплеев, как фотокатализаторы, биосенсоры и антибактериальные препараты. Сульфидные наночастицы размером ~ 10 нм и менее можно использовать как эффективные контрастные вещества при изучении биологических тканей.

Можно ожидать, что дальнейшее развитие синтеза сульфидных наночастиц с заданными размерами и формой расширит их применение в оптоэлектронике, биологии и медицине.

Работа выполнена по государственному заданию № 124020600013-9 в Институте химии твёрдого тела Уральского отделения РАН.

Список литературы

1. Talapin D V et al. *Chem. Rev.* **110** 389 (2010)
2. Садовников С И, Гусев А И, Ремпель А А *Усп. химии* **85** 731 (2016); Sadovnikov S I, Gusev A I, Rempel A A *Russ. Chem. Rev.* **85** 731 (2016)
3. Морозова Н К, Кузнецов В А *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* (М.: Наука, 1987)
4. Fang X et al. *Prog. Mater. Sci.* **56** 175 (2011)
5. Wang X et al. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **38** 57 (2013)
6. Kovalenko M V et al. *ACS Nano* **9** 1012 (2015)
7. Садовников С И *Усп. химии* **88** 571 (2019); Sadovnikov S I *Russ. Chem. Rev.* **88** 571 (2019)
8. Hullavarad N V, Hullavarad S S, Karulkar P C J. *Nanosci. Nanotechnol.* **8** 3272 (2008)
9. Кожевникова Н С, Борох А С, Урицкая А А *Усп. химии* **84** 225 (2015); Kozhevnikova N S, Vorokh A S, Uritskaya A A *Russ. Chem. Rev.* **84** 225 (2015)
10. Cui C et al. *Nanoscale Res. Lett.* **10** 431 (2015)
11. Sadovnikov S I, Gusev A I *J. Mater. Chem. A* **5** 17676 (2017)
12. Садовников С И, Ремпель А А, Гусев А И *Усп. химии* **87** 303 (2018); Sadovnikov S I, Rempel A A, Gusev A I *Russ. Chem. Rev.* **87** 303 (2018)
13. Sadovnikov S I, Rempel A A, Gusev A I *Nanostructured Lead, Cadmium, and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 256) (Cham: Springer, 2018)
14. Lu C et al. *Adv. Eng. Mater.* **20** 1700940 (2018)
15. Xue J et al. *J. Mater. Chem. C* **7** 3988 (2019)
16. Sharma A et al. *J. Mater. Sci. Res. Rev.* **4** 168 (2021)
17. Yuan Y-J et al. *J. Mater. Chem. A* **6** 11606 (2018)
18. Nasir J A et al. *J. Mater. Chem. A* **8** 20752 (2020)
19. Sharma S et al. *Environ. Chem. Lett.* **19** 271 (2021)
20. Goel S, Chen F, Cai W *Small* **40** 631 (2014)
21. Wang L *RSC Adv.* **6** 82596 (2016)
22. Васильев Р Б, Дирин Д Н, Гаськов А М *Усп. химии* **80** 1190 (2011); Vasiliev R B, Dirin D N, Gaskov A M *Russ. Chem. Rev.* **80** 1139 (2011)
23. Разумов В Ф *УФН* **186** 1368 (2016); Razumov V F *Phys. Usp.* **59** 1258 (2016)
24. Шуклов И А, Разумов В Ф *Усп. химии* **89** 379 (2020); Shuklov I A, Razumov V F *Russ. Chem. Rev.* **89** 379 (2020)
25. Николенко Л М, Разумов В Ф *Усп. химии* **82** 429 (2013); Nikolenko L M, Razumov V F *Russ. Chem. Rev.* **82** 429 (2013)
26. Горбачев В *Полупроводниковые соединения A₂B^{VI}* (М.: Металлургия, 1980)
27. Wang C et al. *Mater. Res. Bull.* **33** 1083 (1998)
28. Krylova V, Samuolaitienė L *Mater. Sci.* **19** (1) 10 (2013)
29. Fang X et al. *Chem. Commun.* (29) 3048 (2007)
30. Shen G et al. *J. Phys. Chem. C* **112** 12299 (2008)
31. Karashanov D et al. *Solid State Ionics* **171** 269 (2004)
32. Xu Z et al. *ACS Nano* **4** 2515 (2010)
33. Jiang P et al. *Biomaterials* **33** 5130 (2012)
34. Zhang W et al. *Solid State Ionics* **130** 111 (2000)
35. Yang H-Y et al. *Nanotechnology* **24** 055706 (2013)
36. Lv L, Wang H *Mater. Lett.* **121** 105 (2014)
37. Grocholl L, Wang J, Gillan E G *Mater. Res. Bull.* **38** 213 (2003)
38. Biswas S et al. *Cryst. Growth Des.* **8** 2171 (2008)
39. Bodo B, Singha R *Int. J. Sci. Res. Publ.* **6** 461 (2016)
40. Chen Z-G et al. *Adv. Funct. Mater.* **18** 3063 (2008)
41. Hedayati K, Zendehnam A, Hassanpour F *J. Nanostruct.* **6** 207 (2016) <https://doi.org/10.7508/JNS.2016.03.005>
42. Kryshbat T et al. *J. Lumin.* **129** 1677 (2009)
43. Gautam U K, Mukherjee B *Bull. Mater. Sci.* **29** 1 (2006)
44. Li S et al. *J. Colloid Interface Sci.* **330** 483 (2009)
45. Frueh A J (Jr.) *Z. Kristallogr.* **110** 136 (1958)
46. Van Aswegen J T S, Verleger H *Naturwissenschaften* **47** 131 (1960)
47. Smith P L, Martin J E *Phys. Lett.* **19** 541 (1965)
48. Sadanaga R, Ohmasa M, Morimoto N *Mineralog. J.* **4** 275 (1965) <https://doi.org/10.2465/minerj1953.4.275>
49. Ajibade P A, Botha N L *Results Phys.* **6** 581 (2016)
50. Kim B et al. *Environ. Sci. Technol.* **44** 7509 (2010)
51. Martínez-Castañón G A et al. *Mater. Lett.* **59** 529 (2005)
52. Liu Q et al. *Trans. Tianjin Univ.* **26** 273 (2020)
53. Awwad A M et al. *Chem. Int.* **6** 42 (2020) <https://doi.org/10.5281/zendo.3243157>
54. Sousa D M et al. *ACS Omega* **5** 12877 (2020)
55. Ren Q et al. *ACS Omega* **6** 6361 (2021)
56. Prabhune V B, Shinde N S, Fulari V J *Appl. Surf. Sci.* **255** 1819 (2008)
57. Rempel A, Magerl A *Acta Cryst. A* **66** 479 (2010)
58. Boroх A C, Ремпель А А *ФТТ* **49** 143 (2007); Vorokh A S, Rempel A A *Phys. Solid State* **49** 148 (2007)
59. Ремпель А А и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* (11) 8 (2011); Rempel' A A et al. *J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* **5** 1028 (2011) <https://doi.org/10.1134/S1027451011101052>
60. Chakrabarti D J, Laughlin D E *Bull. Alloy Phase Diagrams* **4** 254 (1983)
61. Evans H T (Jr.) *Nature Phys. Sci.* **232** 69 (1971)
62. Evans H T (Jr.) *Z. Kristallogr.* **150** 299 (1979)
63. Buerger M J, Wuensch B J *Science* **141** 276 (1963)
64. Barth T F W *Zentralbl. Mineral. Geol. Paläontologie A* **26** 284 (1926)
65. Morimoto N, Kullerud G *Am. Mineralogist* **48** 110 (1963)
66. Will G, Yinze E, Abdelrahman A R M *Eur. J. Mineral.* **14** 591 (2002)
67. Lukashev P et al. *Phys. Rev. B* **76** 195202 (2007)
68. Xu Q et al. *Appl. Phys. Lett.* **100** 061906 (2012)
69. Grønvold F, Westrum E F (Jr.) *J. Chem. Thermodyn.* **19** 1183 (1987)
70. Балапанов М Х и др. *Неорган. мат.* **43** 519 (2007); Balapanov M Kh et al. *Inorg. Mater.* **43** 449 (2007)
71. Miller T A et al. *Nat. Commun.* **4** 1369 (2013)
72. Liang X *Appl. Phys. Lett.* **111** 133902 (2017)
73. Evans H T (Jr.), Konnert J A *Am. Mineralogist* **61** 996 (1976)
74. Fjellvag H et al. *Z. Kristallogr.* **184** 111 (1988)
75. Jiang X et al. *J. Mater. Chem.* **10** 2193 (2000)
76. Sharma R C, Chang Y A *Bull. Alloy Phase Diagrams* **7** 263 (1986)
77. Junod P *Helv. Phys. Acta* **32** 567 (1959)
78. Junod P et al. *Philos. Mag.* **36** 941 (1977)
79. Reye H, Schmalzried H Z *Phys. Chem. Neue Folge* **128** 93 (1981)
80. Kashida S et al. *Sol. State Ionics* **158** 167 (2003)
81. Rau H J *Phys. Chem. Solids* **35** 1553 (1974)
82. Bonnecaze G, Lichanot A, Gromb S J *Phys. Chem. Solids* **39** 299 (1978)
83. Bonnecaze G, Lichanot A, Gromb S J *Phys. Chem. Solids* **39** 813 (1978)
84. Reye H Z *Phys. Chem. Neue Folge* **119** 251 (1980)
85. Sadanaga R, Sueno S *Mineralog. J.* **5** 124 (1967)
86. Sadovnikov S I, Gusev A I, Rempel A A *Superlattices Microstruct.* **83** 35 (2015)
87. Rahlfs P Z *Phys. Chem. B* **31** 157 (1936)
88. Cava R J, Reidinger F, Wuensch B J *J. Solid State Chem.* **31** 69 (1980)
89. Blanton T et al. *Powder Diffraction* **26** 114 (2011)
90. Sadovnikov S I, Gusev A I, Rempel A A *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 20495 (2015)
91. Frueh A J (Jr.) *Am. Mineralogist* **46** 654 (1961)
92. Sadovnikov S I, Gusev A I *J. Therm. Anal. Calorim.* **131** 1155 (2018)
93. Ремпель А А, Садовников С И, Клинзер Г, Шпренгель В *Письма в ЖЭТФ* **107** 6 (2018); Rempel A A, Sadovnikov S I, Klinser G, Sprengel W *JETP Lett.* **107** 4 (2018)
94. Sharma R C, Chang Y A *J. Phase Equilib.* **17** 261 (1996)
95. Kisi E H, Elcombe M M *Acta Cryst. C* **45** 1867 (1989)

96. Ves S et al. *Phys. Rev. B* **42** 9113 (1990)
97. Pius J J, Louis C N *Chem. Mater. Eng.* **4** 46 (2016)
98. Ono S, Kikegawa T *Phase Trans.* **91** 9 (2018)
99. Ворок А С и др. *Докл. РАН* **470** 417 (2016); Vorokh A S et al. *Dokl. Phys. Chem.* **470** 141 (2016)
100. Ворок А С, Ремпель А А *Докл. РАН* **413** 743 (2007); Vorokh A S, Rempel A A *Dokl. Phys.* **52** 200 (2007)
101. Sharma R C, Chang Y A *J. Phase Equilib.* **17** 425 (1996)
102. Woodbury H H *J. Phys. Chem. Solids* **24** 881 (1963)
103. Ulrich F, Zachariasen W Z. *Kristallogr. A* **62** 260 (1925) <https://doi.org/10.1524/zkri.1925.62.1.260>
104. Trail R J, Boyle R W *Am. Mineralogist* **40** 555 (1955)
105. Razik N A *J. Mater. Sci. Lett.* **6** 1443 (1987)
106. Zelaya-Angel O et al. *Solid State Commun.* **104** 161 (1997)
107. Su B, Wei M, Choy K L *Mater. Lett.* **47** 83 (2001)
108. Metin H, Esen R *J. Cryst. Growth* **258** 141 (2003)
109. Maliki H El et al. *Appl. Surf. Sci.* **205** 65 (2003)
110. Wang W et al. *Mater. Lett.* **57** 2755 (2003)
111. Rempel A A et al. *Phys. Status Solidi B* **242** R61 (2005)
112. Potter R W (II), Barnes H L *Am. Mineralogist* **63** 1143 (1978)
113. Ohmiya T *J. Appl. Cryst.* **7** 396 (1974)
114. Bell A M T, Patrick R A D, Vaughan D J *Mineralog. Mag.* **74** 85 (2010)
115. Ballirano P, Botticelli M, Maras A *Eur. J. Mineralogy* **25** 957 (2014)
116. Sharma R C, Chang Y A *Bull. Alloy Phase Diagrams* **7** 269 (1986)
117. Albers W et al. *J. Appl. Phys.* **32** 2220 (1961)
118. Albers W, Schol K *Philips Res. Rep.* **16** 329 (1961)
119. Wiedemeier H, Schnering H G Z. *Kristallogr.* **148** 295 (1978)
120. Wiedemeier H, Csillag F J Z. *Kristallogr.* **149** 17 (1979)
121. von Schnering H G, Wiedemeier H Z. *Kristallogr. Cryst. Mater.* **156** 143 (1981)
122. Chattopadhyay T, Pannetier J, von Schnering H G *J. Phys. Chem. Solids* **47** 879 (1986)
123. Bilenkii B F, Mikolaichuk A G, Freik D M *Phys. Status Solidi* **28** K5 (1968)
124. Burton L A, Walsh A J. *Phys. Chem. C* **116** 24262 (2012)
125. Rabkin A et al. *Nano Lett.* **15** 2174 (2015)
126. Abutbul R E et al. *CrystEngComm* **18** 5188 (2016)
127. Skelton J M et al. *APL Mater.* **5** 036101 (2017)
128. Попов И С и др. *Докл. РАН* **472** 416 (2017); Popov I S et al. *Dokl. Phys. Chem.* **472** 23 (2017)
129. Lin J C, Sharma R C, Chang Y *Bull. Alloy Phase Diagrams* **7** 374 (1986)
130. Noda Y et al. *Acta Cryst. B* **39** 312 (1983)
131. Qadri S B et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** 2205 (1996)
132. Knorr K et al. *Eur. Phys. J. B* **31** 297 (2003)
133. Zhang B et al. *Nanotechnology* **14** 443 (2003)
134. Deng D et al. *J. Colloid Interface Sci.* **367** 234 (2012)
135. Yu Y, Zhang K, Sun S *Appl. Surf. Sci.* **258** 7181 (2012)
136. Садовников С И и др. *Неорганические материалы* **48** (1) 26 (2012); Sadovnikov S I et al. *Inorg. Mater.* **48** 21 (2012)
137. Yu Y, Zhang K, Sun S *J. Mol. Struct.* **1031** 194 (2013)
138. Sadovnikov S I, Gusev A I *J. Alloys Compd.* **573** 65 (2013)
139. Ремпель А А *УФН* **166** 33 (1996); Rempel' A A *Phys. Usp.* **39** 31 (1996)
140. Deng J, Zhao Z-Y *Mater. Res. Express* **6** 105513 (2019)
141. Sonawane P S et al. *J. Eng. Sci.* **11** (04) 1360 (2020) <https://www.jesppublication.com/login.php?id=1232>
142. Valeeva A A, Sadovnikov S I, Gusev A I *Nanomaterials* **12** 1668 (2022)
143. Baláž M et al. *Faraday Discuss.* **241** 367 (2023)
144. Strechl W H, Cook E L *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2** 163 (1973)
145. Gusev A I, Rempel' A A *Nanocrystalline Materials* (Cambridge: Cambridge Intern. Science Publ., 2004)
146. Гусев А И *УФН* **168** 55 (1998); Gusev A I *Phys. Usp.* **41** 49 (1998)
147. Schaefer H-E *Nanoscience. The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine* (Heidelberg: Springer, 2010)
148. Екимов А И, Онущенко А А *Письма в ЖЭТФ* **34** 363 (1981); Ekimov A I, Onushchenko A A *JETP Lett.* **34** 345 (1981)
149. Кулаковский В Д, Лысенко В Г, Тимофеев В Б *УФН* **147** 3 (1985); Kulakovskii V D, Lysenko V G, Timofeev V B *Sov. Phys. Usp.* **28** 735 (1985)
150. Puls J, Rückmann I, Voigt J *Phys. Status Solidi B* **96** 641 (1979)
151. Hu Y Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 1805 (1990)
152. Klimov V I et al. *Science* **290** 314 (2000)
153. Murray C B, Norris D J, Bawendi M G *J. Am. Chem. Soc.* **115** 8706 (1993)
154. Kim S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **125** 11466 (2003)
155. Steckel J S et al. *Angew. Chem.* **116** 2206 (2004)
156. Liu W et al. *J. Am. Chem. Soc.* **129** 14530 (2007)
157. Chen O et al. *Nature Mater.* **12** 445 (2013)
158. Ishihara T et al. *Surf. Sci.* **267** 323 (1992)
159. Moody G et al. *Phys. Status Solidi B* **250** 1753 (2013)
160. He Z et al. *ACS Nano* **10** 2176 (2016)
161. Yumoto G et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 2222 (2018)
162. Mondal S et al. *J. Phys. Chem. C* **122** 28497 (2018)
163. Hicks L D, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **47** 12727 (1993)
164. Hicks L D, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **47** 16631 (1993)
165. Saadeldin M et al. *Chinese Phys. B* **23** 046803 (2014)
166. Zhao Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **131** 4253 (2009)
167. Ramoin M et al. *C. R. Acad. Sci. B* **268** 1097 (1969)
168. He Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 4630 (2002)
169. Liu G et al. *Thin Solid Films* **431–432** 477 (2003)
170. Сорокин Г П, Папшев Ю М, Оуш П Т *ФТТ* **7** 2244 (1965); Sorokin G P, Papshev Yu M, Toush P Sov. *Phys. Solid State* **7** 1810 (1966)
171. Соболев В В, Попов Ю В *Изв. AH CCCP. Сер. Неорган. матер.* **5** 1513 (1969); Sobolev V V, Popov Yu V *Inorgan. Mater.* **5** 1285 (1969)
172. Puspitasari I, Gujar T P, Jung K-D *Mater. Sci. Eng. B* **140** 199 (2007)
173. Christy R S, Kumaran J T T *J. Non-Oxide Glass.* **6** 13 (2014)
174. Ghribi F et al. *Energy Proc.* **84** 197 (2015)
175. Ehrlich S H *J. Imaging Sci. Technol.* **37** 73 (1993)
176. Lin S et al. *J. Phys. Chem. C* **119** 867 (2015)
177. Lalanne P, Hugonin J P *Nature Phys.* **2** 551 (2006)
178. Abdulzadeh N N, Mursakulov N N, Ahmedsadeh R G, in *The 3rd Intern. Conf. on Technical and Physical Problems of Electrical Engineering, ICTPE-2006, May 29–31, 2006, Ankara, Turkey*, p. 819
179. Zhang Y et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 4918 (2014)
180. Jackson K A, Schröter W (Eds) *Handbook of Semiconductor Technology Vol. 2 Processing of Semiconductors* (Weinheim: Wiley-VCH, 2000)
181. Кобяков И Б *Кристаллография* **11** 419 (1966); Kobyakov I B Sov. *Phys. Crystallogr.* **11** 369 (1966)
182. Кобяков И Б, Падо Г С *ФТТ* **9** 2173 (1967); Kobyakov I B, Pado G S Sov. *Phys. Solid State* **9** 1707 (1968)
183. Даньков И А, Кобяков И Б, Давыдов С Ю *ФТТ* **24** 3613 (1982); Dan'kov I A, Kobyakov I B, Davydov S Yu Sov. *Phys. Solid State* **24** 2058 (1982)
184. Cardona M, Harbecke G *Phys. Rev.* **137** A1467 (1965)
185. Miklosz J C, Wheeler R G *Phys. Rev.* **153** 913 (1967)
186. Brus L E *J. Chem. Phys.* **80** 4403 (1984)
187. Екимов А И, Онущенко А А *Письма в ЖЭТФ* **40** 337 (1984); Ekimov A I, Onushchenko A A *JETP Lett.* **40** 1136 (1984)
188. Berger L I *Semiconductor Materials* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
189. Kobiakov I B *Solid State Commun.* **35** 305 (1980)
190. Ninomiya S, Adachi S *J. Appl. Phys.* **78** 1183 (1995)
191. Бадалян А М и др. *Журн. структурной химии* **43** 605 (2002); Badalyan A M et al. *J. Struct. Chem.* **43** 556 (2002)
192. Pässler R *Phys. Status Solidi B* **193** 135 (1996)
193. Zallen R et al. *Phys. Rev. B* **1** 4058 (1970)
194. Patel B K et al. *Appl. Phys. A* **86** 447 (2007)
195. Wichtiansee W et al. *J. Mater. Chem.* **21** 7331 (2011)
196. Saini P K, Ahlawat D S, Singh D *Int. Res. J. Eng. Technol.* **4** 1080 (2017)
197. Siemsen K J, Riccius H D *Phys. Status Solidi* **37** 445 (1970)
198. Delin A *Phys. Rev. B* **65** 153205 (2002)
199. Zallen R, Slade M *Solid State Commun.* **8** 1291 (1970)
200. Dybko K et al. *Physica B* **256–258** 629 (1998)
201. Chamberlain J M, Merdan M J. *Phys. C* **10** L571 (1977)
202. Albers W, Haas C, van der Maesen F J. *Phys. Chem. Solids* **15** 306 (1960)
203. Albers W et al. *J. Appl. Phys.* **32** 2220 (1961)
204. Reddy N K, Devika M, Gopal E S R *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **40** 359 (2015)
205. Tritsaris G A, Malone B D, Kaxiras E *J. Appl. Phys.* **113** 233507 (2013)
206. Elkashary A M *Phys. Status Solidi B* **159** 903 (1990)
207. Greenaway D L, Nitsche R *J. Phys. Chem. Solids* **26** 1445 (1965)
208. Domingo G, Itoga R S, Kannewurf C R *Phys. Rev.* **143** 536 (1966)
209. Rau H *J. Phys. Chem. Solids* **27** 761 (1966)
210. Cuff K F et al., in *Proc. of the 7th Intern. Conf. on Physics of Semiconductors*, Dunod, Paris, 1964, p. 677

211. Ravich Y I, in *Lead Chalcogenides: Physics and Applications* (Ed. D Khokhlov) (New York: Taylor and Francis, 2003) p. 3
212. Zemmel J N, Jensen J D, Schoolar R B *Phys. Rev.* **140** A330 (1965)
213. Ravindra N M, Srivastava V K *Phys. Status Solidi A* **58** 311 (1980)
214. Zhang Y et al. *Phys. Rev. B* **80** 024304 (2009)
215. Schoolar R B, Dixon J R *Phys. Rev.* **137** A667 (1965)
216. Уханов Ю И *Оптические свойства полупроводников* (М.: Наука, 1977)
217. Kuznetsova Yu V et al. *J. Mol. Liq.* **371** 121084 (2023)
218. Sadovnikov S I, Kuznetsova Yu V, Rempel A A *Nano-Struct. Nano-Objects* **7** 81 (2016)
219. Popov I D et al. *J. Nanopart. Res.* **20** 78 (2018)
220. Popov I D et al. *J. Non-Cryst. Solids* **529** 119781 (2020)
221. Qian X-F et al. *Mater. Chem. Phys.* **68** 95 (2001)
222. Hmar J J L, Majumder T, Mondal S P *Thin Solid Films* **598** 243 (2016)
223. Onwudiwe D C et al. *Appl. Surf. Sci.* **290** 18 (2014)
224. Lu X et al. *Nanotechnology* **16** 2233 (2005)
225. Sadovnikov S I *Opt. Mater.* **141** 113928 (2023)
226. Xiao L et al. *AIP Adv.* **6** 085122 (2016)
227. Xie Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **135** 17630 (2013)
228. Shamraiz U, Hussain R A, Badshah A J. *Solid State Chem.* **238** 25 (2016)
229. Ku G et al. *ACS Nano* **6** 7489 (2012)
230. Fan Y et al. *Molecules* **24** 3776 (2019)
231. Jiang P et al. *Biomaterials* **33** 5130 (2012)
232. Smart R St C, Skinner W M, Gerson A R *Surf. Interface Anal.* **28** 101 (1999)
233. Wang C et al. *Small* **8** 3137 (2012)
234. Sadovnikov S I, Vovkotrub E G *J. Alloys Compd.* **766** 140 (2018)
235. Sun J et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 659 (2014)
236. Петров Ю И *Физика малых частиц* (М.: Наука, 1982)
237. Sadovnikov S I, Gusev A I *J. Alloys Compd.* **610** 196 (2014)
238. Gusev A I, Sadovnikov S I *Thermochim. Acta* **660** 1 (2018)
239. Sadovnikov S I, Gusev A I, Rempel A A *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 12466 (2015)
240. Bhattacharjee B et al. *Bull. Mater. Sci.* **25** 175 (2002)
241. Nanda J et al. *Chem. Mater.* **12** 1018 (2000)
242. Little R B et al. *J. Chem. Phys.* **114** 1813 (2001)
243. Li J B, Wang L-W *Phys. Rev. B* **72** 125325 (2005)
244. Zhang X et al. *Nanotechnology* **19** 305708 (2008)
245. Mir F A J. *Optoelectr. Biomed. Mater.* **2** 79 (2010)
246. Liem N Q et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 3974 (1999)
247. Gaponenko S V *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998)
248. Babu K S et al. *Talanta* **66** 160 (2005)
249. Эфрос Ал Л, Эфрос А Л *ФТП* **16** 1209 (1982); Эфрос А Л, Эфрос А Л *Sov. Phys. Semicond.* **16** 772 (1982)
250. Rossetti R, Nakahara S, Brus L E J. *Chem. Phys.* **79** 1086 (1983)
251. Brus L E J. *Chem. Phys.* **79** 5566 (1983)
252. Rossetti R et al. *J. Chem. Phys.* **82** 552 (1985)
253. Brus L J. *Phys. Chem.* **90** 2555 (1986)
254. Ekimov A I, Efros Al L, Onushchenko A A *Solid State Commun.* **88** 947 (1993)
255. Banerjee R et al. *J. Phys. Condens. Matter* **12** 10647 (2000)
256. Yu W W, Peng X *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** 2368 (2002)
257. Veamatahau A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 2850 (2015)
258. Ремпель С В и др. *ФТТ* **55** 567 (2013); Ремпель С В и др. *Phys. Solid State* **55** 624 (2013)
259. Ремпель С В и др. *ФТТ* **57** 1087 (2015); Ремпель С В и др. *Phys. Solid State* **57** 1103 (2015)
260. Кузнецова Ю В и др. *Физика и химия стекла* **42** 351 (2016)
261. Safardoust-Hojaghan H, Shakouri-Arani M, Salavati-Niasari M *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **26** 759 (2016)
262. Mahapatra A K, Dash A K *Physica E* **35** 9 (2006)
263. Azizian-Kalandaragh Y et al. *J. Nanopart. Res.* **15** 1388 (2013)
264. Mukherjee A, Mitra P *Mater. Sci. Poland* **33** 847 (2015)
265. Park H K et al. *Curr. Appl. Phys.* **15** 964 (2015)
266. Jana S et al. *Physica E* **40** 3121 (2008)
267. Chakraborty I, Moulik S P *J. Nanopart. Res.* **7** 237 (2005)
268. Moreels I et al. *Chem. Mater.* **19** 6101 (2007)
269. Huang Z, Beard M C *J. Am. Chem. Soc.* **144** 15855 (2022)
270. Zhang J et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 11087 (2010)
271. Zhuang J et al. *J. Mater. Chem.* **13** 1853 (2003)
272. Zhou C et al. *J. Mater. Chem.* **21** 7393 (2011)
273. Zheng J J et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 15331 (2010)
274. Jang E et al. *Adv. Mater.* **22** 3076 (2010)
275. Sadovnikov S I, Ishchenko A V, Weinstein I A *J. Alloys Compd.* **831** 154846 (2020)
276. Talapin D V et al. *Nano Lett.* **3** 1677 (2003)
277. Zheng W et al. *Adv. Func. Mater.* **26** 2648 (2016)
278. Chava R K, Do J Y, Kang M J. *Alloys Compd.* **727** 86 (2017)
279. Maskaeva L N et al. *Thin Solid Films* **461** 325 (2004)
280. Forostyanaya N A et al. *Chim. Techno Acta* **1** 98 (2014)
281. Sadovnikov S I *Int. J. Nanosci.* **18** 1940060 (2019)
282. Sadovnikov S I *Mendeleev Commun.* **29** 398 (2019)
283. Schou J et al. *Appl. Phys. A* **124** 78 (2018)
284. Tong H et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 3893 (2007)
285. Hussein S K A et al. *Chalcogenide Lett.* **19** 363 (2022)
286. Thang B V et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **250** 112042 (2023)
287. Ding C et al. *Adv. Mater.* **23** 2007768 (2021)
288. Sharma A et al. *Physica E* **151** 115730 (2023)
289. Singh R, Singh R R *Biointerface Res. Appl. Chem.* **13** 158 (2023)
290. Alwany A B et al. *Sci. Rep.* **13** 10314 (2023)
291. Gallardo-Benavente C et al. *Front. Microbiol.* **10** 1866 (2019)
292. Wang S et al. *ACS Omega* **6** 7139 (2021)
293. Widness J K et al. *J. Am. Chem. Soc.* **144** 12229 (2022)
294. Yang F et al. *J. Colloid Interface Sci.* **537** 422 (2019)
295. Wang J-C et al. *J. Inorg. Mater.* **34** 1156 (2019)
296. Luo X et al. *Appl. Phys. A* **127** 317 (2021)
297. Cheng Q et al. *Small* **19** 2302188 (2023)
298. Ngo T T et al. *Nanoscale Adv.* **1** 4109 (2019)
299. Sukharevska N et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 5195 (2021)

Semiconductor nanocrystalline sulfides

S.I. Sadovnikov

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Pervomaiskaya 91, 620077 Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru*

The paper presents data on phase equilibria in Cu–S, Al–S, Zn–S, Cd–S, Hg–S, Sn–S, and Pb–S systems and generalizes experimental results on the crystal and electronic structure of twenty polymorphic phases of coarse- and nanocrystalline semiconductor sulfides of copper, silver, zinc, cadmium, mercury, tin, and lead, including information on the band gap width of the sulfides considered. For the first time, using data on the effective masses of charge carriers and dielectric constants, information on the sizes of excitons in coarse-crystalline sulfides is generalized. Allowing for the sizes of excitons, the size effects observed in the electronic (optical) properties of the above sulfides in the nanocrystalline state are considered. It is shown that a decrease in the size of sulfide nanoparticles can be accompanied by a change in the stoichiometry of sulfides as well as their lattice properties.

Keywords: nanocrystalline sulfides, crystal structure, band gap, exciton size, size effects

PACS numbers: **61.46.-w, 71.35.-y, 73.21.-b**

Bibliography — 299 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (3) 223–244 (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.08.039732>

Received 1 February 2024, revised 3 June 2024

Physics – Uspekhi **68** (3) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.08.039732>