

УДК 621.315.592.3: 549.32

РАЗМЕР ЭКСИТОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДАХ MS (M = Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb)

© 2024 г. С. И. Садовников*, А. И. Гусев

*Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия*

**e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 07.03.2024 г.

После доработки 17.04.2024 г.

Принята к публикации 18.04.2024 г.

С использованием данных об эффективных массах носителей заряда и диэлектрической проницаемости обобщены сведения о размерах экситонов в крупнокристаллических сульфидах меди, серебра, цинка, кадмия, ртути, олова и свинца. С учетом размеров экситонов рассмотрена возможность влияния размерных эффектов на электронные (оптические) свойства указанных сульфидов в наноразмерном (нанокристаллическом) состоянии.

Ключевые слова: полупроводниковый сульфид, размер экситона, наночастицы, квантовые точки, размерный эффект

DOI: 10.31857/S0002337X24060024, **EDN:** MSUAVE

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые сульфиды MS: CuS, Cu₂S, Ag₂S, ZnS, CdS, HgS, SnS, PbS используются в разных областях современной техники как устройства для преобразования и хранения энергии (топливные элементы, фотоэлектрохимические ячейки, накопители энергии), находят широкое применение в микро- и оптоэлектронике для изготовления элементов различных оптических устройств, для создания инфракрасных датчиков и фотодетекторов, лазеров, переключателей сопротивления, энергонезависимых устройств памяти, термоэлектрических преобразователей, оптических переключателей. В последние годы особый интерес вызывают синтез, строение и свойства указанных сульфидов в наноразмерном состоянии [1–4], включая квантовые точки [5–9].

Для понимания особенностей свойств наноразмерных полупроводниковых сульфидов нужно знать характеристики электронной структуры соответствующих крупнокристаллических полупроводников. Важным свойством полупроводников является ширина запрещенной зоны E_g . Сведения по величине E_g крупнокристаллических бинарных полупроводников обобщены в работе [10]. В последние годы измерения и оценки ширины запрещенной зоны проводили в основном на наноструктурированных полупроводниковых соединениях.

Уменьшение размера частиц до нанометрового масштаба заметно сказывается на свойствах веществ [11–13]. В физическом смысле 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 (bulk) веществ. В общем случае размерные эффекты объединяет комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие непосредственного изменения размера и морфологии частиц; большой развитости и протяженности межзеренных границ раздела, которые при размере зерен от 100 до 10 нм содержат от 10 до 50% атомов нанокристаллического твердого тела и вносят вклад в свойства системы; соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины [11–13]. Если размеры частиц (зерен, кристаллитов) твердого тела по одному, двум или трем направлениям соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими размерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны, диаметр экситона), то на соответствующие свойства будут влиять размерные эффекты. В полупроводниковых соединениях от соотношения размеров частиц и размера экситона зависит, будут ли на свойства влиять размерные эффекты. Иначе говоря, при

уменьшении размеров частиц до размеров, сравнимых с размером экситона и меньше, полупроводниковое кристаллическое вещество переходит в нанокристаллическое состояние.

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 частиц.

Экситон в полупроводнике есть связанное состояние электрона и дырки, занимающих разные узлы кристаллической решетки. Экситон можно считать самостоятельной элементарной частицей, когда энергия взаимодействия электрона и дырки имеет тот же порядок, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия между двумя экситонами мала в сравнении с энергией каждого из них. Экситон есть связанное состояние электрона проводимости и дырки, расположенных на расстоянии, превышающем межатомное.

Характерный размер экситона (или боровский радиус экситона) в макроскопическом полупроводниковом кристалле равен $R_{ex} \approx n^2 \hbar^2 \epsilon / \mu_{ex} e^2 = (n^2 \epsilon m_0 / \mu_{ex}) \alpha_B$, где ϵ — диэлектрическая постоянная (проницаемость); $\mu_{ex} = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приве-

денная 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; $\hbar = h / 2\pi = 1.055 \times 10^{-27}$ г см² / с — постоянная Планка; $e = 4.8032 \times 10^{-10}$ см^{3/2} г^{1/2} / с — элементарный заряд.

Если размер частиц наноструктурированного сульфида меньше размера экситона, то на электронных свойствах сульфида, включая ширину запрещенной зоны E_g , будут сказываться размерные эффекты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки размера экситона нужны данные об эффективных массах m_e и m_h носителей заряда (электрона и дырки) и диэлектрической постоянной ϵ сульфида MS. Такие сведения о сульфидах Cu₂S, Ag₂S, ZnS, CdS, HgS, SnS, PbS представлены во многих экспериментальных работах, выполненных в 1960–2010 годах. Обобщенные параметры крупнокристаллических полупроводниковых сульфидов, необходимые для оценки размера экситона, даны в табл. 1.

Размер экситона пропорционален величине диэлектрической постоянной ϵ , которая заметно растет в рядах Cu₂S → Ag₂S, ZnS → CdS → HgS и SnS → PbS, а также при переходе от сульфидов металлов первой В-подгруппы (Cu, Ag) к сульфидам

Таблица 1. 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	Диэлектрическая постоянная ϵ	Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	Ссылки	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***	[14–16]	~1.0–1.2
α-Ag ₂ S	0.286	1.096	0.227	~6.0–8.8	0.9–1.1	[2, 17, 18]	1.4–2.1
α-Ag ₂ S	0.42	0.81	0.277	~6.0–8.8	0.914	[18, 19]	1.1–1.7
β-ZnS	0.28	0.49	0.18	8.10–8.76	3.74–3.91	[20–22]	2.4–2.6
α-ZnS	–“–	–“–	–“–	8.9	3.54–3.76	[21, 22]	2.6
β-CdS	0.19–0.21	0.80–0.81	0.16	9.0	2.42–2.49	[3, 23, 24]	3.0
β-HgS	0.032	0.041	0.018	11.36–12.90	от –0.2 до 0.5	[25, 26]	33.4–37.9
α-SnS	0.24	0.34	0.14	12.3, 19.5	2.1–2.2,** 1.3–1.6***	[27, 28]	~4.6–7.4
PbS	0.105	0.105	0.0525	16.4–18.0	0.41–0.42	[3, 29, 30]	17–18

* $m_0 = 9.1 \times 10^{-31}$ кг — масса покоя свободного электрона.

** Ширина запрещенной зоны для непрямых переходов.

*** Ширина запрещенной зоны для прямых переходов.

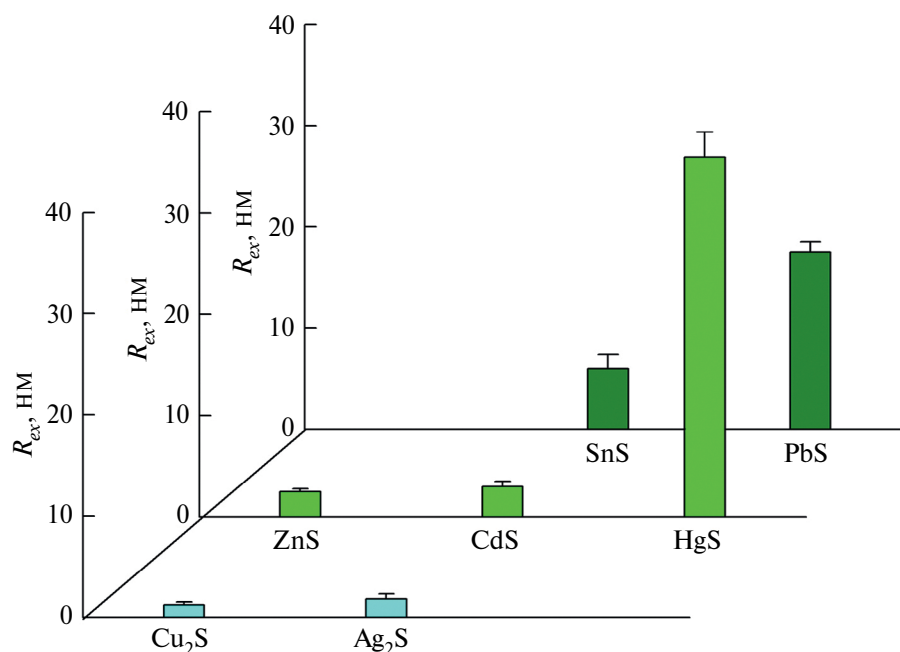


Рис. 1. Изменение размера экситонов R_{ex} в рядах сульфидов $Cu_2S \rightarrow Ag_2S$, $ZnS \rightarrow CdS \rightarrow HgS$ и $SnS \rightarrow PbS$.

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 растет в рядах $Cu_2S \rightarrow Ag_2S$, $ZnS \rightarrow CdS \rightarrow HgS$, $SnS \rightarrow PbS$, а также при переходе от сульфидов металлов группы меди к сульфидам металлов группы цинка и далее к сульфидам металлов группы олова (рис. 1).

С учетом размеров экситонов влияние на электронные свойства рассмотренных сульфидов можно наблюдать на достаточно крупных (≤ 15 нм) наночастицах PbS и существенно меньших наночастицах ($\leq 3-4$ и $\leq 1.5-2$ нм) сульфидов цинка и кадмия или меди и серебра соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, обобщенными в [1–5]. Если исключить влияние морфологии и протяженности межзеренных границ, то наиболее значимо размерные эффекты проявляются на квантовых точках, диспергированных в жидкой среде, стекле или полимерных матрицах [2, 3, 31–35].

Однако имеются публикации по полупроводниковым наноструктурированным сульфидам, в которых размерные эффекты наблюдали на наночастицах, чей размер превышает размер экситона. В этих публикациях, как правило, отсутствует логичное объяснение полученных результатов, которые затем не подтверждаются экспериментально.

Упомянем некоторые из таких публикаций.

По данным [36], 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. 1), а диаметр экситона в сульфиде Cu_2S не превышает 8 нм, поэтому реальные, а не надуманные квантовые размерные эффекты в Cu_2S могут наблюдаться для частиц размером 8 нм и менее. В литературе сведений о получении и оптических свойствах наноструктурированного сульфида Cu_2S ($Cu_{2-x}S$) с наночастицами такого размера нет. Согласно [36], размер нанокристаллов, синтезированных соноэлектрохимическим методом, составляет от ~ 5 до ~ 15 нм, диаметры наночастиц, полученных гидротермальным методом, равны $\sim 20-25$ 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, причем для более мелких нанокристаллов, полученных соноэлектрохимическим и гидротермальным методами, положение пика несколько смещено в коротковолновую область, что, по мнению авторов [36], можно рассматривать как синий сдвиг. Но количественная обработка UV-Vis-спектров поглощения и оценка ширины запрещенной зоны в работе [36] отсутствуют. В работе [37] для наночастиц гексагонального CuS размером $\sim 17-19$ нм на UV-Vis-спектрах поглощения обнаружен значительный синий сдвиг, рассчитанная энергия запрещенной зоны составила ~ 4.3 эВ. Учитывая

большой размер наночастиц CuS (много больше диаметра экситона), результаты и выводы [36, 37] вызывают большие сомнения.

Оцененный радиус экситона в сульфиде β -ZnS равен ~ 2.5 нм (см. табл. 1); такая же величина R_{ex} для ZnS приведена в работе [38]. Вследствие малого размера экситона влияние размерных эффектов на электронные свойства ZnS может наблюдаться на квантовых точках диаметром 5 нм и менее, которые достаточно трудно синтезировать. Оцененный радиус экситона в кубическом сульфиде ртути β -HgS равен 34–38 нм (см. табл. 1). При такой большой величине R_{ex} размерные эффекты на электронных свойствах сульфида β -HgS могут наблюдаться для довольно крупных частиц размером менее 70 нм. Но работ по изучению квантового размерного эффекта в сульфиде ртути мало. В частности, в работе [39] были синтезированы наночастицы тригонального сульфида β -HgS размером ~ 8 –9 нм. При измерении спектров оптического поглощения авторы обнаружили синий сдвиг края полосы поглощения и увеличение ширины запрещенной зоны на 0.1–0.2 эВ относительно E_g крупнокристаллического (bulk) сульфида β -HgS.

Диаметр экситона в сульфиде олова β -SnS составляет ~ 9 –15 нм (см. табл. 1), поэтому явные размерные эффекты на электронных свойствах могут наблюдаться для наночастиц сульфида олова размером менее 10–15 нм.

Небольшое увеличение E_g до 1.6–1.7 эВ пленок сульфида олова с размером частиц ~ 45 нм по сравнению с шириной запрещенной зоны ~ 1.5 эВ крупнокристаллического SnS, обнаруженное в работах [40, 41], обусловлено, скорее всего, не размерным эффектом, поскольку частицы сульфида олова в несколько раз больше размера экситона. Наиболее вероятной причиной небольшого увеличения E_g [40, 41] может быть изменение фазового состава пленок от SnS до Sn_2S_3 .

Регулирование ширины запрещенной зоны полупроводниковых сульфидов позволяет существенно расширить их применение, и основным способом такого регулирования является уменьшение размера сульфидных наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Размер экситона является характерным параметром электронной структуры, который можно оценивать по наблюдаемым изменениям свойств наноразмерных сульфидов, соотнося их с размером наночастиц. Масса экситона сульфидов меди, серебра, цинка, кадмия и олова составляет ~ 0.15 – $0.25m_0$, тогда как в сульфидах ртути и свинца масса экситона заметно меньше и равна ~ 0.02 – $0.05m_0$.

Вследствие малой массы экситона и большой диэлектрической постоянной сульфида 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.

Диаметр экситона в сульфидах меди, серебра, цинка, кадмия и олова составляет менее 8–10 нм, и размерные квантовые эффекты в этих соединениях экспериментально могут наблюдаться и наблюдаются для наночастиц близкого и меньшего размера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания МОН РФ FUWF-2024-0010 в Институте химии твердого тела УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang X., Zhai T., Gautam U.K., Li L., Wu L., Bando Y., Golberg D. ZnS Nanostructures: From Synthesis to Applications // *Progr. Mater. Sci.* 2011. V. 56. № 2. P. 175–287.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>
2. Sadovnikov S.I., Gusev A.I. Recent Progress in Nanostructured Silver Sulfide Ag_2S : From Synthesis and Nonstoichiometry to Properties // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 34. P. 17676–17704.
<https://doi.org/10.1039/C7TA04949H>
3. Sadovnikov S.I., Rempel A.A., Gusev A.I. Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties. Heidelberg: Springer, 2018. 317 p.
4. Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A., Khan A., Butler I.S., Catlow C.R.A. Recent Developments and Perspectives in CdS-based Photocatalysts for Water Splitting // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. № 40. P. 20752–20780.
<https://doi.org/10.1039/d0ta05834c>
5. Шуклов И.А., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки халькогенидов свинца для фотоэлектрических устройств // *Успехи химии*. 2020. Т. 89. № 3. С. 379–391.
<https://doi.org/10.1070/RCR4917?locatt=label:RUSSIAN>
6. Li R., Tang L., Zhao Q., Teng K.S., Lau S.P. Facile Synthesis of ZnS Quantum Dots at Room Temperature for Ultra-Violet Photodetector Applications // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 742. P. 137127. 6 p.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137127>

7. *Thang B.V., Tung H.T., Phuc D.H., Nguyen T.P., Man T.V., Vinh L.Q.* High-efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based on Flexible rGO-Cu₂S Electrodes Compared with PbS, CuS, Cu₂S/CeS // *Solar Energ. Mater. Solar Cells*. 2023. V. 250. P. 112042. 9 p.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112042>
8. *Singh R., Singh R.R.* Optical Properties of ZnS Quantum Dots: Applications in Solar Cells and Biomedicine // *Biointerf. Res. Appl. Chem.* 2022. V. 13. № 2. P. 158. 9 p.
<https://doi.org/10.33263/BRIAC132.158>
9. *Luo X., He Z., Meng R., Zhang C., Chen M., Lu H., Yang Y.* SnS Quantum Dots with Different Sizes in Active Layer for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells // *Appl. Phys. A*. 2021. V. 127. № 5. P. 317. 11 p.
<https://doi.org/10.1007/s00339-021-04474-0>
10. *Strehlow W.H., Cook E.L.* Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators // *J. Phys. Chem. Refer. Data*. 1973. V. 2. № 1. P. 163–200.
<https://doi.org/10.1063/1.3253115>
11. *Gusev A.I., Rempel A.A.* Nanocrystalline Materials. Cambridge: Cambridge Intern. Science, 2004. 351 p.
12. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 3-е М.: Физматлит, 2009. 416 с.
13. *Schaefer H.-E.* *Nanoscience. The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine.* Heidelberg-Dordrecht: Springer, 2010. 772 p.
14. *Lukashev P., Lambrecht W.R.L., Kotani T., van Schilfgaarde M.* Electronic and Crystal Structure of Cu_{2-x}S: Full-potential Electronic Structure Calculations // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. № 19. P. 195202. 15 p.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195202>
15. *Saadeldin M., Soliman H.S., Ali H.A.M., Sawaby K.* Optical and Electrical Characterizations of Nanoparticle Cu₂S Thin Films // *Chin. Phys. B*. 2014. V. 23. № 4. P. 046803. 6 p.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/4/046803>
16. *He Y., Kriegseis W., Bläsing J., Polity A., Krämer T., Hasselkamp D., Meyer B.K., Hardt M., Krost A.* (001)-textured Cu₂S Thin Films Deposited by RF Reactive Sputtering // *Japan. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. № 7R. P. 4630–4634.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.41.4635>
17. *Junod P., Hediger H., Kilchör B., Wulfschlegel J.* Metal-non-metal Transition in Silver Chalcogenides // *Philos. Mag.* 1977. V. 36. № 4. P. 941–958.
<http://dx.doi.org/10.1080/14786437708239769>
18. *Lalanne P., Hugonin J.* Interaction between Optical Nano-objects at Metallo-dielectric Interfaces // *Nature Phys.* 2006. V. 2. № 8. P. 511–556.
<https://doi.org/10.1038/nphys364>
19. *Lin S., Feng Y., Wen X., Zhang P., Woo S., Shrestha S., Conibeer G., Huang S.* Theoretical and Experimental Investigation of the Electronic Structure and Quantum Confinement of Wet-chemistry Synthesized Ag₂S Nanocrystals // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. № 1. P. 867–872.
<http://dx.doi.org/10.1080/1478643770823976910.1021/jp511054g>
20. *Даньков И.А., Кобяков И.Б., Давыдов С.Ю.* Упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства сульфида цинка в зависимости от фазового состава вюрцит/сфалерит // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 12. С. 3613–3620.
21. *Cardona M., Harbeke G.* Optical Properties and Band Structure of Wurtzite-type Crystals and Rutile // *Phys. Rev.* 1965. V. 137. № 5A. P. A1467–1476.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1467>
22. *Садовников С.И.* Синтез, свойства и применение полупроводникового наноструктурированного сульфида цинка // *Успехи химии*. 2019. Т. 88. № 6. С. 571–593.
<http://dx.doi.org/10.1070/RCR4867?locatt=label:RUSSIAN>
23. *Екимов А.И., Онущенко А.А.* Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ*. 1984. Т. 40. № 8. С. 337–340.
24. *Pässler R.* Alternative Analytical Descriptions of the Temperature Dependence of the Energy Gap in Cadmium Sulfide // *Phys. Status Solidi B*. 1996. V. 193. № 1. P. 135–144.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221930114>
25. *Zallen R., Lucovsky G., Taylor W., Pinczuk A., Burstein E.* Lattice Vibrations in Trigonal HgS // *Phys. Rev. B*. 1970. V. 1. № 10. P. 4058–4070.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.4058>
26. *Wichiansee W., Nordin M.N., Green M., Curry R.J.* Synthesis and Optical Characterization of Infra-Red Emitting Mercury Sulfide (HgS) Quantum Dots // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 20. P. 7331–7336.
<https://doi.org/10.1039/c1jm10363f>
27. *Tritsaris G.A., Malone B.D., Kaxiras E.* Optoelectronic Properties of Single-Layer, Double-Layer, and Bulk Tin Sulfide: A Theoretical Study // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 23. P. 233507. 8 p.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4811455>
28. *Reddy N.K., Devika M., Gopal E.S.R.* Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2015. V. 40. № 6. P. 359–398.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1053601>
29. *Schoolar R.B., Dixon J.R.* Optical Constants of Lead Sulfide in the Fundamental Absorption Edge Region // *Phys. Rev.* 1965. V. 137. № 2A. P. A667–A670.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A667>

30. Zhang Yi, Ke X., Chen C., Yang J., Kent P.R.C. Thermodynamic Properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles Study // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. № 2. P. 024304. 12 p.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024304>
31. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки: синтез, свойства и применение // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 12. С. 1297–1312.
<http://dx.doi.org/10.1070/RCR4656?locatt=label:RUSSIAN>
32. Popov I.D., Kuznetsova Yu.V., Rempel S.V., Rempel A.A. Tuning of Optical Properties of CdS Nanoparticles Synthesized in a Glass Matrix // *J. Nanopart. Res.* 2018. V. 20. № 3. P. 78. 11 p.
<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4171-0>
33. Qian X.-F., Yin J., Huang J.-C., Yang Y.-F., Guo X.-X., Zhu Z.-K. The Preparation and Characterization of PVA/Ag₂S Nanocomposite // *Mater. Chem. Phys.* 2001. V. 68. № 1–3. P. 95–97.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00288-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00288-1)
34. Hmar J.J.L., Majumder T., Mondal S.P. Growth and Characteristics of PbS / Polyvinyl Alcohol Nanocomposites for Flexible High Dielectric Thin Film Applications // *Thin Solid Films*. 2016. V. 598. P. 243–251.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.032>
35. Sadovnikov S.I. Preparing and Properties of Films with Ag₂S Quantum Dots in a Polyvinyl Alcohol Matrix // *Opt. Mater.* 2023. V. 141. P. 113928. 10 p.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113928>
36. Zhao Y., Pan H., Lou Y., Qiu X., Zhu J.-J., Burda C. Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-deficient Copper(I) Sulfides // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 12. P. 4253–4261.
<https://doi.org/10.1021/ja805655b>
37. Ajibade P.A., Botha N.L. Synthesis and Structural Studies of Copper Sulfide Nanocrystals // *Results Phys.* 2016. V. 6. P. 581–589.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2016.08.001>
38. Bhattacharjee B., Ganguli D., Iakoubovskii K., Stesmans A., Chaudhuri S. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived ZnS: Mn²⁺ Nanocrystallites Embedded in a Silica Matrix // *Bull. Mater. Sci.* 2002. V. 25. № 3. P. 175–180.
<https://www.ias.ac.in/article/fulltext/boms/025/03/0175-0180>
39. Mahapatra A.K., Dash A.K. α -HgS Nanocrystals: Synthesis, Structure and Optical Properties // *Phys. E*. 2006. V. 35. № 1. P. 9–15.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.03.164>
40. Mukherjee A., Mitra P. Structural and Optical Characteristics of SnS Thin Film Prepared by SILAR // *Mater. Sci.-Poland*. 2015. V. 33. № 4. P. 847–851.
<https://doi.org/10.1515/msp-2015-0118>
41. Park H.K., Jo J., Hong H.K., Song G.Y., Heo J. Structural, Optical, and Electrical Properties of Tin Sulfide Thin Films Grown with Electron-Beam Evaporation // *Curr. Appl. Phys.* 2015. V. 15. № 9. P. 964–969.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2015.05.007>