

Влияние размерно-структурного фактора на магнитную восприимчивость наночастиц сульфида кадмия CdS

© А.С. Ворох^{1,2}, С.З. Назарова¹, Н.С. Кожевникова¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: vorokh@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 20 октября 2011 г.)

Путем анализа данных дифракционных и магнитных измерений установлена зависимость ван-флековской компоненты магнитной восприимчивости наноструктурированного сульфида кадмия от геометрии и структуры наночастиц CdS. Обнаружено, что с уменьшением размера вюрцитных наночастиц CdS степень искажения $s p^3$ -орбиталей (степень ковалентности) возрастает и достигает предельного значения для продолговатых частиц со средним размером 9 nm. При меньших размерах частиц характер искажения орбиталей резко меняется, и ван-флековский вклад возвращается к величине, свойственной крупнокристаллическому CdS. Наночастицы размером менее 9 nm имеют особую неупорядоченную плотноупакованную структуру и центросимметричную форму. Полученные данные позволяют понять причину размерного фазового перехода из кристаллического состояния в особое наносостояние сульфида кадмия.

Работа поддержана РФФИ (грант № 11-03-00257).

Благодаря зависимости оптических свойств от размера наночастиц полупроводниковый сульфид кадмия представляет интерес для разработки различных приложений на его основе. Квантовые точки CdS могут использоваться для визуализации объектов в биологии и медицине, а включенные в прозрачную матрицу квантовые точки CdS представляют собой перспективный лазерный материал [1]. Успешное развитие этих технологий определяется знанием взаимосвязи между размером частицы и ее электронным строением. Однако на свойства наночастиц существенное влияние оказывают их развитая поверхность и неупорядоченность внутреннего строения. Как было показано нами ранее [2], при уменьшении размера частиц сульфид кадмия претерпевает размерный фазовый переход от кристаллической структуры вюрцита к неупорядоченной плотноупакованной структуре, в которой слои упаковки чередуются произвольно. В настоящей работе мы рассматриваем причину этого превращения путем совместного анализа данных по магнитной восприимчивости и рентгеновской дифракции нанопорошков CdS с разным размером частиц. Сульфид кадмия CdS со структурой типа вюрцита $B4$ или сфалерита $B3$ относится к полупроводникам с тетраэдрическим окружением, в которых любой атом металла находится в окружении четырех атомов халькогена, а любой атом халькогена — в окружении четырех атомов металла.

Магнитная восприимчивость является одним из немногих свойств вещества, которые определяются только электронной подсистемой и не зависят от энергетического спектра фононов [3]. Изучение восприимчивости вещества в нанокристаллическом состоянии позволяет оценить влияние размерно-структурного фактора на электронное строение наночастицы.

Впервые рост восприимчивости CdS при уменьшении размера частиц до 100 nm описан в работе [4], авторы которой связали наблюдаемый эффект с увеличением доли поверхностных атомов, имеющих нескомпенсированные связи. Подобная зависимость характерна и для других халькогенидов кадмия: например, при уменьшении размера квантовые точки CdSe демонстрируют парамагнитное поведение [5], и даже точечные дефекты структуры CdSe приводят к существенному изменению восприимчивости [6].

Магнитная восприимчивость χ беспримесного полупроводника определяется ланжевенским диамагнетизмом электронов замкнутых оболочек ионных остовов χ_c , диамагнетизмом валентных электронов χ_v , а в случае полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ ещё и ван-флековским парамагнетизмом χ_p искаженных электронных облаков $s p^3$ -орбиталей [7]. С учетом этих вкладов магнитная восприимчивость равна $\chi = \chi_c + \chi_v + \chi_p$. Вклад электронов внутренних оболочек рассчитывается по формуле Ланжевена $\chi_c = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle$, где суммирование проводится по всем заполненным электронным оболочкам с радиусами r_i . Оценка вклада χ_v от валентных электронов представляет нетривиальную задачу, но, как показано в [8], для полупроводников с тетраэдрическим окружением восприимчивость валентных электронов практически не зависит от формы орбиталей и неупорядоченности структуры. Благодаря этому суммарная диамагнитная составляющая восприимчивости является постоянной величиной, в соответствии с [9] равной

$$\chi_d = \chi_c + \chi_v = -0.426 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}. \quad (1)$$

Причина парамагнетизма в тетраэдрических полупроводниках впервые описана Сиротой [10]. В рабо-

тах [8,10,11] показано, что ван-Флековская составляющая для тетраэдрических полупроводников определяется степенью асферичности четырех sp^3 -орбиталей:

$$\chi_p = \frac{2}{3} N_A \sum_{k,l} \frac{|\langle k|M_Z|l\rangle|^2}{E_k - E_l} = \frac{8}{3} \frac{N_A \mu_B^2}{E_g} \delta, \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, M_Z — орбитальный угловой момент, $\langle k|$ и $|l\rangle$ — возбужденное и основное состояния полупроводника, E_g — ширина запрещенной зоны, δ — степень асферичности, характеризующая меру отклонения sp^3 -электронного облака связи от сферичности. Соответственно при ширине запрещенной зоны E_g в крупнокристаллическом CdS, равной 2.4 eV, парамагнитная компонента определяется как $\chi_p = 0.249\delta \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$. Степень асферичности оболочки δ является непосредственной мерой ковалентности связи [9,11]. При $\delta = 0$ электронное облако сконцентрировано около атома и имеет сферическую форму, а связь имеет ионный характер. При $\delta = 1$ облако предельно вытянуто, а электронная плотность распределена вдоль связи, имеющей ковалентный характер. Для сульфида кадмия изменение параметра δ от 0 до 1 приводит к различной величине парамагнитного вклада в восприимчивость CdS. Таким образом, суммарная восприимчивость зависит от δ следующим образом:

$$\chi = (-0.426 + 0.249\delta) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}. \quad (3)$$

При значениях ионности связи 0.33 [9] или 0.26 [11] это дает значения восприимчивости, близкие к экспериментальным данным для крупнокристаллического сульфида CdS. Можно предполагать, что значительное искажение электронного облака происходит в случае оборванных нескомпенсированных связей, что характерно для поверхностных атомов. Такое искажение будет отражаться на степени асферичности δ , если доля поверхностных атомов сравнима с долей атомов в объеме частицы, что справедливо для наночастиц размером около 10 nm. В этом случае можно ожидать, что геометрические характеристики частицы будут оказывать влияние на магнитную восприимчивость полупроводника.

Для изучения зависимости восприимчивости сульфида кадмия от размеров его структурных элементов методом осаждения из водных растворов были получены четыре нанопорошка CdS с различной структурой и размером частиц. Синтез нанопорошков осуществлялся в узком диапазоне концентраций от 0.005 до 0.05 M основных реагентов: хлорида кадмия CdCl_2 и сульфидизаторов (диамид тиоугольной кислоты $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ или сульфид натрия Na_2S). Подробно метод синтеза описан в работах [12–14]. Образцы № 1 и 2 были синтезированы с использованием $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, а образцы № 3 и 4 — с использованием Na_2S . Величина pH раствора находилась в пределах от 12 до 13.5. Реакционную смесь термостатировали в интервале температур 298–323 K. Крупнокристаллический порошок CdS (образец № 5) был

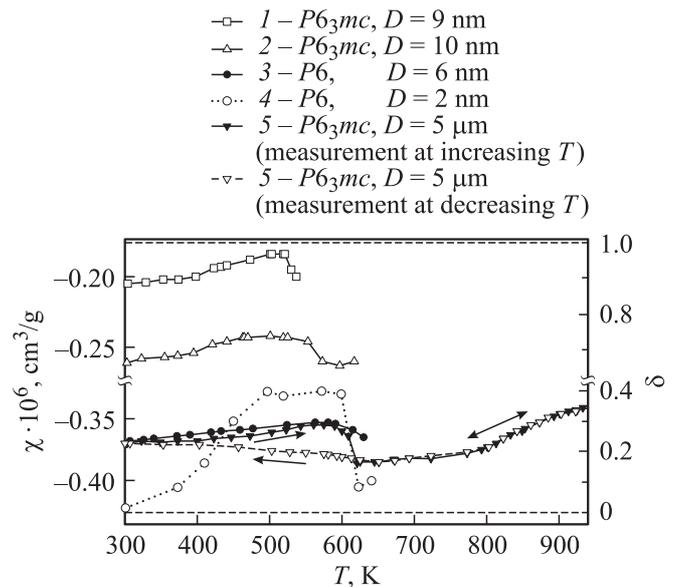


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ образцов CdS с разным размером частиц: номера кривых соответствуют номерам образцов, для каждого образца указаны пространственная группа и средний размер D частиц порошков CdS. Справа отложена степень асферичности δ . Для образца № 5 показано изменение восприимчивости при нагреве и охлаждении, стрелками отмечено направление изменения температуры при измерении восприимчивости.

получен рекристаллизационным отжигом наноструктурированного CdS при 1300 K.

Структурная аттестация порошков проведена методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu. Анализ показал, что наноструктурированные образцы № 1 и 2, а также крупнокристаллический порошок CdS (образец № 5) имеют структуру вюрцита B4. На рентгенограммах нанопорошков № 3 и 4 в области углов 2θ , равных 26.5, 44 и 52°, наблюдались уширенные отражения. Ранее в работах [2,15] было показано, что наличие в диапазоне углов $0 < 2\theta \leq 60^\circ$ только этих отражений означает, что структура CdS является неупорядоченной плотноупакованной. Ближний порядок в этой структуре совпадает с ближним порядком в структурах типа вюрцита B4 и сфалерита B3, а дальний порядок описывается средней гексагональной решеткой (пр. гр. № 168 $P6(C_6^1)$) [15]. С учетом этого структура нанопорошков № 3 и 4 определена как неупорядоченная плотноупакованная.

Исследования магнитной восприимчивости всех образцов проведены методом Фарадея на весах типа Доменикалли в вакууме $\sim 10^{-5} \text{ mm Hg}$ при температуре от 300 до 800 K в магнитных полях напряженностью 7.2–8.8 kOe; точность измерения восприимчивости составляла $\pm 0.01 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$. Скорости нагрева и охлаждения образцов при измерении восприимчивости составляли $\sim 1 \text{ K/min}$.

На рис. 1 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ порошков CdS с разными

средними размерами частиц и различной кристаллической структурой: $\chi(T)$ нанопорошков № 1 и 2 со структурой вюрцита, $\chi(T)$ нанопорошков № 3 и 4 с неупорядоченной структурой, имеющих среднюю гексагональную (пр. гр. $P6$) решетку, и $\chi(T)$ крупнокристаллического порошка № 5 со структурой вюрцита. Для всех образцов магнитная восприимчивость при повышении температуры плавно растет с выходом на плато, после чего при некоторой критической температуре T_{cr} восприимчивость резко падает до значений, характерных для комнатной температуры ~ 300 К. Температурная зависимость восприимчивости нанопорошка № 3, обладающего неупорядоченной структурой, практически совпадает с зависимостью $\chi(T)$ для крупнокристаллического вюрцитного порошка. К этим кривым как по значениям χ , так и по температуре скачка 580–585 К близка восприимчивость образца № 4, тоже имеющего неупорядоченную структуру. Заметим, что абсолютные значения восприимчивости $|\chi|$ вюрцитных нанопорошков № 1 и 2 существенно меньше, чем значения $|\chi|$ нанопорошков № 3 и 4 с неупорядоченной структурой. Температуры скачка T_{cr} , равные 520 и 525 К для вюрцитных нанопорошков № 1 и 2 соответственно, также ниже величин T_{cr} для нанопорошков № 3 и 4 с неупорядоченной структурой и крупнозернистого порошка № 5 (рис. 1). Восприимчивость нанопорошков и крупнозернистого порошка № 5 измерялась как при повышении, так и при понижении температуры.

Рассмотрим сначала температурную зависимость магнитной восприимчивости крупнозернистого порошка CdS (образец № 5). Слабый рост восприимчивости χ при повышении температуры связан с увеличением температурно-зависимой части парамагнитного вклада, что обусловлено термическим расширением кристалла. При достижении $T_{cr} = 580$ К восприимчивость скачкообразно уменьшается на величину $\Delta\chi \sim 0.02 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ и снова растет при дальнейшем повышении температуры до 940 К. При понижении температуры от 940 до 300 К восприимчивость монотонно понижается до исходного значения $\chi(300)$, скачок в области T_{cr} отсутствует (рис. 1). Дифракционные исследования крупнозернистого порошка CdS, закаленного до 300 К после измерений восприимчивости при $\sim T_{cr}$ и 940 К, и того же порошка после измерения χ при охлаждении до 300 К показали, что порошок сохранил структуру типа вюрцита. С учетом характера изменения восприимчивости образца № 5 при повышении и понижении температуры и ввиду отсутствия каких-либо изменений структуры можно полагать, что скачкообразное понижение χ , наблюдаемое при T_{cr} только на зависимости $\chi(T)$, измеренной при увеличении температуры, обусловлено необратимым отжигом дефектов упаковки. Наличие дефектов упаковки характерно для плотноупакованных структур, к которым относится и структура вюрцита.

Восприимчивость наноструктурированных образцов № 1–4 обратимо меняется в области температур от ~ 300 К до T_{cr} , т.е. до скачка восприимчивости, и необратимо меняется при $T > T_{cr}$. Поэтому на рис. 1 изменение восприимчивости наноструктурированных образцов

сульфида кадмия показано только в области температур от ~ 300 К до $T_{cr} + \Delta$, где $\Delta \approx 50\text{--}80$ К. Непосредственно перед скачком магнитной восприимчивости и после него образцы извлекались из установки для аттестации структурных изменений. Анализ дифракционных данных показал отсутствие структурных изменений при нагреве до температуры скачка и наличие необратимых изменений после скачка восприимчивости в образцах № 1–4. Так, рентгенограммы образцов № 1 и 2, имеющих структуру вюрцита, после скачка восприимчивости меняют форму: в частности, происходит сужение ряда дифракционных отражений, что свидетельствует об увеличении размера и изменении формы наночастиц. На рентгенограммах образцов № 3 и 4 после нагрева выше T_{cr} необратимо изменяется форма отражения, наблюдаемого при угле $2\theta = 26.5^\circ$, при этом общий вид дифракционной картины остается прежним.

В соответствии с (3) степень асферичности δ пропорциональна измеренной восприимчивости χ и равна $\delta \approx \chi \cdot 10^6 + 1.7$. С учетом этого на рис. 1 (правая ось ординат) показано изменение асферичности изученных порошков CdS. Максимальное отклонение sp^3 -электронного облака от идеальной формы шара, т.е. наибольшая степень асферичности, меняющаяся в интервале от 0.88 до 0.97, наблюдается для образца № 1 со структурой вюрцита и наночастицами со средним размером 9 nm. Порошок № 2 с такой же структурой и средним размером наночастиц 10 nm имеет степень асферичности $\delta \approx 0.7$. Для крупнозернистого порошка CdS и нанопорошков № 3 и 4 с неупорядоченной плотноупакованной структурой степень асферичности δ является наименьшей и составляет от 0.2 до 0.4.

Как было отмечено, рост восприимчивости порошков CdS при повышении температуры до T_{cr} связан с увеличением парамагнитного вклада. Парамагнитный ван-Флекковский вклад можно разделить на две составляющие, одна из которых зависит от температуры, а другая — от размерно-структурного фактора. Постепенный рост асферичности δ при увеличении температуры может быть связан с неоднородным растяжением электронных оболочек вследствие температурного расширения кристалла. Действительно, по дифракционным данным параметры элементарной ячейки вюрцитных наночастиц CdS после необратимых изменений, вызванных тепловой обработкой, увеличились на ~ 0.003 nm. Влияние размерно-структурного фактора на величину δ опосредованно связано с увеличением доли поверхностных атомов. Но количество поверхностных атомов зависит не только от размера частицы, но и от ее формы.

Размер и форма частиц, необходимые для оценки доли поверхностных атомов, определялись из дифракционных данных. Для частиц с неупорядоченной структурой (образцы № 3 и 4) оценка проводилась методом Дебая, подробно описанным ранее в работе [2].

Для нанопорошков CdS, имеющих структуру вюрцита (образцы № 1 и 2), размер и форма частиц, определялись с помощью оригинального подхода, основанного на формуле Шеррера–Селякова [16–18]. Поскольку

дифракция на нанопорошках приводит к изменению всей формы дифракционной кривой, оценка размеров областей когерентного рассеяния проводилась путем сравнения распределения интегральной интенсивности в экспериментальных и теоретических спектрах. Расчет проводился в приближении одномодального распределения частиц по размерам. Во-первых, вычислялось отношение $K_{hkl} = S_{hkl}/S_{tot}$, где S_{hkl} — площадь (интегральная интенсивность) под hkl -отражением, S_{tot} — площадь под всеми отражениями. Для идеальной вюрцитной структуры отношения K_{hkl}^{id} определялись из литературных данных [19] (и соответствующего им файла порошковых дифракционных данных PDF-041-1049) как отношения интенсивности hkl -отражения к общей сумме интенсивностей всех отражений в заданном диапазоне углов. Для определения экспериментальных значений K_{hkl}^{exp} площадь под пиками рассчитывалась путем аппроксимации каждого дифракционного отражения функцией псевдо-Фойгта, что особенно важно при перекрытии пиков (100), (002) и (101). Во-вторых, аспектное отношение определялось как $A_{hkl} = K_{hkl}^{exp}/K_{hkl}^{id}$. Заметим, что идеальная неискаженная частица вюрцита представляет собой многогранник, вписанный в сферу, т.е. имеет одинаковые размеры во всех hkl -направлениях. Если A_{hkl} близко к единице, то вклад рассеяния от hkl -плоскостей исследуемой частицы соразмерен вкладу рассеяния для идеальной структуры. Соответственно в данном направлении частица соразмерна центросимметричному кристаллу, что позволяет использовать формулу Шеррера для определения размера частицы $D_0 = D_{hkl}(A_{hkl} \cong 1) = \lambda/\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, β_{hkl} — полная ширина на половине высоты hkl -рефлекса, θ_{hkl} — угол падения волны. Размер наночастицы в тех направлениях hkl , в которых A_{hkl} отлично от единицы, находился по формуле $D_{hkl} = A_{hkl} D_0$. И наконец, в-третьих, аналогично методу построения частицы, описанному в [20], от условного центра частицы с учетом гексагональной симметрии в прямом и обратном hkl -направлениях откладывали отрезки длиной $D_{hkl}/2$, соединяли их концы и получали изображение частицы определенной формы. Посредством такого построения удалось определить размер и форму вюрцитных частиц до и после скачка восприимчивости при T_{cr} .

На рис. 2 показаны рентгенограммы нанопорошков № 1–3, полученные после измерения восприимчивости при $T < T_{cr}$ и при $T > T_{cr}$, и изображены частицы, размер и форма которых определены по описанному методу (для образцов № 1 и 2) и по методу Дебая (для образца № 3). Рентгенограмма нанопорошка № 4 подобна рентгенограмме нанопорошка № 3 и потому на рис. 2 не приведена. Как видно, частицы благодаря учету симметрии имеют сложную кристаллоподобную форму. Из рис. 2 ясно, что размер частицы, усредненный по всем hkl -направлениям (средний размер), не вполне адекватно характеризует геометрические параметры частицы.

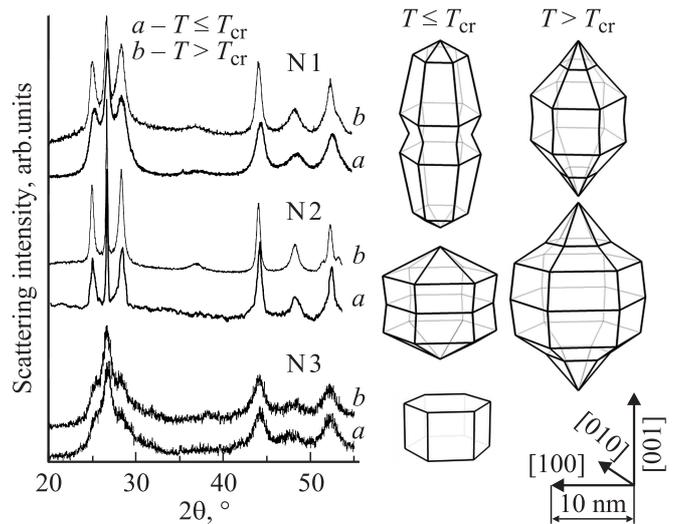


Рис. 2. Дифракционные картины образцов № 1–3 нанокристаллического порошка CdS, полученные перед скачком (a) и после скачка (b) магнитной восприимчивости при T_{cr} . Справа от рентгенограмм изображены наночастицы порошков № 1–3, размер и форма которых оценены по методике, описанной в тексте. Масштаб указан посредством трех единичных векторов, приведенных в правом нижнем углу.

Вплоть до скачка восприимчивости частицы образца № 1 вытянуты по оси [001], вдоль которой имеют размер 20 nm, что приводит к большой доле поверхности боковых граней (100) и (110). При нагреве этого образца степень искажения орбиталей достигает максимального значения $\delta = 0.97$, а магнитная восприимчивость при T_{cr} является максимальной и равна $\chi(T_{cr}) = -0.18 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$. Сразу после скачка восприимчивости форма частицы меняется. Происходит резкое уменьшение доли поверхности боковых граней (100) за счет перехода атомов на грани (110) — „скаты“ с вершины. У образца № 2 рост частицы происходит аналогично, т.е. не столько за счет развитых граней исходного кристаллика, сколько за счет удлинения вдоль оси [001].

Характер роста вызван, вероятно, различием в положении поверхностного атома на боковой грани (100) и на „скате“ от вершины (101). Грани (100) и (110) образованы границами слоев упаковки. Как показано в [21], на грани (110) атом серы на поверхности частицы связан с двумя атомами кадмия, и отклонение направления связи от нормали к поверхности, измеренное на расстоянии, равном длине связи Cd–S, составляет 0.068 nm. На грани (100) анион и катион соединены только одной связью, в результате чего отклонение возрастает до 0.074 nm [21]. Грань (101), образующая „скат“ от вершины к грани (100), представляет собой последовательное наложение слоев упаковки с меньшим линейным размером на слои с большим размером, что позволяет атому этой грани иметь до трех ближайших соседей. Соответственно на боковых гранях (100) и (110) отклонение орбиталей от сферичности будет

большим, чем на грани (101). Это обстоятельство может служить причиной роста частицы за счет перераспределения атомов с боковых граней (100) и (110) на „скаг“ (101).

В отличие от вюрцитных порошков в порошках с неупорядоченной плотноупакованной структурой (пространственная группа „средней“ решетки $P6$) после скачка происходит едва заметное изменение формы пика на 26.5° , что свидетельствует о незначительных структурных перестройках при сохранении в целом размера и формы частицы. Моделирование частиц проводилось путем наложения в произвольном порядке атомных слоев упаковки гексагональной формы, вследствие чего модельная частица имеет форму гексагональной призмы. Средний размер частиц составил 6 nm для образца № 3 и 2 nm для образца № 4. Аспектное отношение призмы, равное единице, указывает на то, что частица может иметь любую centrosymmetричную форму, в том числе форму шара. Отметим, что для образцов с неупорядоченной структурой расстояние между идентичными атомами уменьшается от значения 0.413 nm, характерного для крупнокристаллического образца, до 0.409 nm, что уменьшает растяжение δ электронных облаков вдоль sp^3 -связей.

Наночастицы размером около 2 nm, которые можно назвать ансамблями атомов или нанокластерами, при комнатной температуре имеют парамагнитный вклад, близкий к нулю, и, следовательно, связи приобретают почти ионную природу, а электронные облака — сферическую форму. По-видимому, в образце № 4 такие частицы вместе с интерфейсами образуют аморфную массу. Однако уже после небольшого нагрева парамагнитный вклад необратимо возрастает. Нелинейная зависимость восприимчивости образца № 4 от температуры может быть вызвана не только искажением орбиталей поверхностных атомов, как в остальных образцах, но и перестройкой всех связей в ансамбле атомов.

Тем не менее средний размер остается наиболее однозначной характеристикой частицы. Для образцов № 1 и 2 до скачка восприимчивости средний размер по всем hkl -направлениям составляет 9 и 10 nm соответственно, а после скачка — 10 и 12 nm. Характерные точки температурных кривых восприимчивости (величина скачка χ , значения χ до и после скачка) и температура скачка обнаруживают явную зависимость от среднего размера частицы, как показано на рис. 3. Согласно [4], при уменьшении размера частицы восприимчивость падает. По нашим данным такая тенденция характерна для частиц со средним размером более 9 nm, причем с уменьшением размера уменьшается и температура скачка. Частицы размером менее 9 nm имеют уже неупорядоченную плотноупакованную структуру, и потому восприимчивость и температура скачка возвращаются к значениям, характерным для крупнокристаллического вещества.

В целом влияние геометрических характеристик частиц CdS как на величину восприимчивости χ , так и

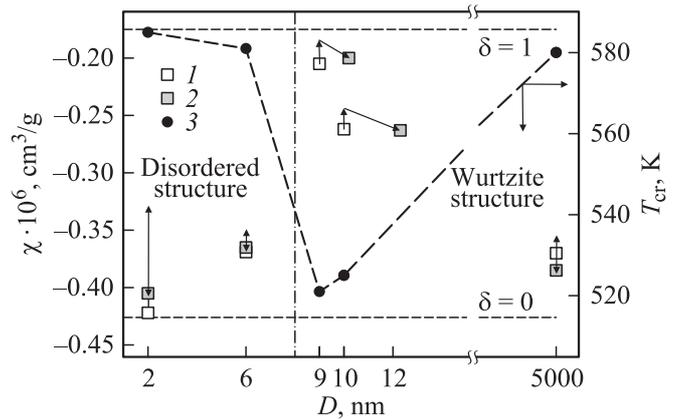


Рис. 3. Зависимости магнитной восприимчивости χ и температуры скачка T_{cr} , от размера D частиц порошка. 1 — магнитная восприимчивость при 300 K, 2 — магнитная восприимчивость после скачка восприимчивости, 3 — температура скачка T_{cr} . Стрелками указаны величины скачков $\Delta\chi$. Горизонтальные штриховые линии соответствуют значениям восприимчивости χ при степени асферичности δ , равной 0 и 1. Вертикальной штрихпунктирной линией отмечен критический размер частиц, при котором происходит переход CdS из структуры вюрцита в неупорядоченную гексагональную структуру.

на температуру скачка T_{cr} можно объяснить следующим образом. В нормальных условиях устойчивость наночастицы поддерживается стабилизацией ее поверхности вследствие релаксации поверхностных атомов. Поверхность должна иметь особое строение, отличное от объема, что позволяет удерживать атомы в частице и не присоединять новые из окружающего интерфейса. Рост частицы будет происходить, если энергия атомов на поверхности будет несколько больше, чем в объеме частицы. Термическое возбуждение поверхности частицы завершается разрушением структуры поверхности в момент скачка. Скачок восприимчивости указывает на совершившийся фазовый переход в структуре поверхности частицы, после чего к частице могут присоединяться новые атомы или же перераспределяться имеющиеся, стремясь уменьшить поверхностную энергию. Близость температуры скачка восприимчивости крупнокристаллического (образец № 5) и наноструктурированных неупорядоченных (образцы № 3 и 4) порошков свидетельствует о высокой стабильности наночастиц и прочности их поверхности, что является особым свойством неупорядоченной структуры.

Резкое падение парамагнитного вклада при уменьшении размеров частиц менее 9 nm связано с возможностью появления новой неупорядоченной структуры. Так, частицы вюрцитной структуры обладают периодическим расположением всего двух вариантов слоев упаковки $ABABAB\dots$, поэтому даже грань (101) образует „лесенку“ слоев. Наличие варианта упаковки C сделало бы грань (101) гладким „скагом“. Однако сфалеритные частицы с чередованием слоев $ABCABC\dots$ имели бы форму куба, и поверхность кубических наночастиц та-

кого размера содержала бы до половины атомов всей частицы. Оптимальным вариантом является частица с таким расположением слоев упаковки *A*, *B* и *C*, чтобы поверхностная энергия была минимальной. Такая возможность реализуется благодаря неупорядоченной упаковке слоев Cd–S, например *ABCBCAB*. Как показано в работе [22], для наночастиц с малым количеством слоев упаковки неупорядоченность структуры термодинамически эквивалентна упорядоченной слоистой структуре. Энергетический проигрыш в потере трансляционной симметрии внутренней структуры компенсируется минимизацией поверхностной энергии или, иными словами, уменьшением степени искажения связей.

Таким образом, измерение магнитной восприимчивости позволило установить, что причиной размерного фазового перехода из структуры вюрцита в неупорядоченную плотноупакованную структуру является уменьшение среднего размера частиц CdS. Несмотря на значимость формы частицы, можно утверждать, что минимальный средний размер вюрцитной частицы составляет 9 nm и обусловлен критической величиной искажения связей между атомами. Переход в новую некристаллическую плотную упаковку для наночастиц размером менее 9 nm оказывается энергетически выгодным и позволяет вернуть связям ту же степень ковалентности, что и в крупнокристаллическом сульфиде кадмия. Такое превращение фиксирует наносостояние CdS как особое энергетическое состояние при средних размерах частиц менее 9 nm.

Авторы благодарят А.И. Гусева за помощь в обсуждении и полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] А.А. Ремпель. Успехи химии **76**, 474 (2007).
- [2] А.С. Ворох, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 1472 (2008).
- [3] А.И. Гусев, С.З. Назарова. УФН **175**, 681 (2005).
- [4] A. Aresti, P. Manca, A. Spiga. J. Phys. C **12**, 3795 (1979).
- [5] S. Neeleshwar, C.L. Chen, C.B. Tsai, Y.Y. Chen. Phys. Rev. B **71**, 201 306 (2005).
- [6] Ю.В. Шалдин, И. Вархульска, М.Х. Рабаданов, В.К. Комарь. ФТП **38**, 300 (2004).
- [7] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). С.235–251.
- [8] T. Sahu, N.S. Das. Phys. Rev. B **45**, 13 337 (1992).
- [9] H. Mikhail, F.I. Agami. J. Phys. Chem. Solids **27**, 909 (1966).
- [10] Н.Н. Сирота, Н.М. Олехнович. ДАН СССР **151**, 1079 (1961).
- [11] L. Garbato, P. Manca, A. Spiga. Nature (Physical science) **239**, 156 (1972).
- [12] Н.С. Кожевникова, А.С. Курлов, А.А. Урицкая, А.А. Ремпель. ЖСХ **45** (Приложение), 156 (2004).
- [13] Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. Физическая химия водных растворов. Теоретические основы и синтез перспективных полупроводниковых оптических материалов. УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2006). 157 с.
- [14] Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Ремпель. ЖОХ **80**, 365 (2010).
- [15] А.С. Ворох, А.А. Ремпель. Письма в ЖЭТФ **91**, 106 (2010).
- [16] P. Scherrer. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-Phys. Klasse **2**, 98 (1918).
- [17] N. Seljakow. Z. Phys. **31**, 439 (1925).
- [18] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 3-е изд. Наука–Физматлит, М. (2009). С. 166–169.
- [19] N.A. Razik. J. Mater. Sci. Lett. **6**, 1443 (1987).
- [20] D. Sherwood, B. Emmanuel. Cryst. Growth Design **6**, 1415 (2006).
- [21] Y.R. Wang, C.B. Duke. Phys. Rev. B **37**, 6417 (1988).
- [22] A.A. Rempel, A. Magerl. Acta Cryst. A **66**, 479 (2010).