

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА



*На правах рукописи*

**Васильев Роман Борисович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР СОЕДИНЕНИЙ  
A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> С ЗАДАНЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В  
КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ**

Специальности: 02.00.21 – химия твердого тела  
02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета и кафедре наноматериалов факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова

- Официальные оппоненты** – *Доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН, Разумов Владимир Федорович, Институт проблем химической физики РАН, г.н.с., зав. лабораторией фотоники наноразмерных структур*
- Доктор химических наук, чл.-корр. РАН, Иванов Владимир Константинович, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, директор института*
- Доктор химических наук, чл.-корр. РАН, Пономаренко Сергей Анатольевич, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, директор института, зав. лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники*

Защита диссертации состоится «03» декабря 2021г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 337.

Е-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru (Р.Б. Васильев, соискатель), eremina@inorg.chem.msu.ru, (Е.А. Еремина, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/380578063/>

Автореферат разослан «27» сентября 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В современном материаловедении одним из эффективных подходов для создания материалов с уникальными свойствами является уменьшение размеров системы до характеристических величин, приводящее к изменению совокупности электронных, оптических, магнитных, термодинамических характеристик вследствие электронных размерных эффектов и резкого увеличения доли атомов на поверхности/границах раздела. Полупроводниковые наночастицы, полученные в коллоидных системах и стабилизированные поверхностно-активными веществами, стали исключительно важным классом материалов с широким спектром практических применений, включающим светоизлучающие устройства и лазеры, оптоэлектронные преобразователи, фотовольтаические устройства и компоненты микроэлектроники, визуализацию в биологии и медицине [1-3]. Метод синтеза в коллоидных системах в неполярных органических растворителях оказался весьма эффективным, его модификация позволила в настоящий момент достигнуть квантового выхода 99.6% для наночастиц на основе халькогенидов кадмия [4]. Значительное улучшение оптических характеристик получаемых наночастиц привело к появлению коммерческих продуктов, доступных в сегменте бытовой электроники (дисплеи на квантовых точках в телевизорах Samsung QLED, LG Nanocell). Дальнейшее развитие методов синтеза наночастиц полупроводниковых материалов, диктуемое требованиями практических приложений, направлено на создание более сложных объектов – разветвленных [5] и анизотропных [6] наночастиц, гибридных наночастиц [7], наночастиц с гетеропереходами полупроводник1/полупроводник2 [8], которые могут быть обобщены понятием полупроводниковые наноструктуры. Комбинация заданной формы, размера и состава, определяющая взаимное влияние составляющих наноструктуру частей, позволяет получить новые функциональные свойства, недостижимые для более простых однокомпонентных и/или изотропных наночастиц.

Несмотря на значительный прогресс методов коллоидного синтеза однокомпонентных наночастиц, на момент постановки настоящей работы синтез и исследования более сложных полупроводниковых наноструктур носили фрагментарный характер. Синтез полупроводниковых наноструктур с заданными свойствами требует решения задачи одновременного контроля размеров, состава и морфологии составляющих блоков на шкале размеров единиц нанометров, в том числе предполагает реализацию гетероэпитаксии. Сложность данной задачи обусловлена совокупностью факторов, включающих кроме размера и состава также кристаллическую структуру, кристаллографическую ориентацию и эпитаксиальный характер границ раздела,

механические напряжения несоответствия и т.п., что не позволяет предсказать параметры синтеза *a priori*. Для достижения заданных характеристик требуются направленное создание и модифицирование границ раздела полупроводник/лиганд и полупроводник1/полупроводник2, что предполагает атомно-прецизионную точность роста наноструктуры. Таким образом, разработка синтетических подходов к контролю размеров, состава/структуры и морфологии, а также границ раздела в наноструктурах на шкале размеров от единиц нанометров до толщины монослоя, несомненно, представляет актуальную задачу современной неорганической химии и химии твердого тела.

Решение данной задачи представлено в настоящей работе на примере наноструктур практически важной группы бинарных полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Для решения задачи развит метод синтеза в коллоидных системах – подход к получению высокодисперсных неорганических кристаллических частиц в жидкофазных дисперсных системах с органической гидрофобной средой в присутствии поверхностно-активных веществ при высоких (более 100°C) температурах.

**Цель работы:** разработка физико-химических основ направленного формирования полупроводниковых наноструктур соединений  $A^{II}B^{VI}$  с контролируемыми границами раздела полупроводник1/полупроводник2 и полупроводник/лиганд в коллоидных системах и определение взаимосвязи их размеров, состава/структуры и оптических свойств.

**Объекты исследования:**

- Наночастицы халькогенидов кадмия различной морфологии: сферические наночастицы CdS, CdSe и CdTe; разветвленные наночастицы - тетраподы CdTe и CdSe; нанопластинки CdSe;

- Наноструктуры полупроводник1/полупроводник2 на основе бинарных соединений  $A^{II}B^{VI}$ : наноструктуры CdSe/CdS (тип I гетероперехода) и CdSe/CdTe (тип II гетероперехода) на основе сферических наночастиц CdSe; наноструктуры CdS/ZnSe (тип II гетероперехода) на основе сферических наночастиц CdS; наноструктуры CdTe/CdSe, CdTe/CdS и CdTe/CdSe на основе разветвленных наночастиц CdTe (тип II гетероперехода);

- Гибридные атомно-тонкие наноструктуры  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ , где E = S, Se или Te, L – органический лиганд X-типа в анионной форме на примере олеиновой кислоты и ряда тиол-содержащих соединений, n – число монослоев, с протяженными латеральными размерами и n = 2-4.

Рассмотренные в качестве объектов синтеза наноструктуры содержат гетерограницу полупроводник1/полупроводник2 и являются наноразмерной

модификацией классических полупроводниковых гетероструктур. В настоящей работе рассмотрены наноструктуры полупроводник1/полупроводник2 с типом I и типом II гетеропереходов, что позволяет реализовать разные варианты пространственного разделения фотовозбужденных зарядов. Другой тип наноструктур, гибридные атомно-тонкие наноструктуры, являются комплиментарными к широко изучаемым двумерным материалам на основе эксфолиированных слоистых соединений, однако имеет ковалентно-модифицированную границу полупроводник/лиганд. Дизайн таких наноструктур открывает интригующую возможность манипуляций на шкале толщин один монослой, находящейся на пределе возможностей для классических методов молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), с одновременной ковалентной модификацией границы раздела органическими/неорганическими молекулами, что невозможно для МЛЭ.

#### **Задачи работы:**

1. Разработка методик коллоидного синтеза наночастиц заданной морфологии и размеров на основе халькогенидов кадмия с высокой однородностью формы и размеров в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота.
2. Разработка методик коллоидного синтеза наноструктур полупроводник1 /полупроводник2 на основе бинарных соединений  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ , включающих когерентную гетерограницу с типом I или типом II гетероперехода с заданными размерами, составом и морфологией в системе ацетат кадмия (цинка) – октадецен – олеиновая кислота.
3. Разработка методик коллоидного синтеза гибридных атомно-тонких наноструктур состава  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$  с прецизионным контролем толщины с точностью один монослой и подходов к управлению составом полупроводника и составом лигандов X-типа, входящих в их структуру.
4. Определение влияния условий синтеза на размеры, распределение по размерам, морфологию, химический и фазовый состав, кристаллическую структуру полученных наночастиц и наноструктур.
5. Определение взаимосвязи оптических свойств (характеристик размерно-зависимых электронных переходов: спектральное положение, уширение, коэффициент поглощения, характерные времена и квантовый выход люминесценции, фактор диссимметрии) и размеров, состава, морфологии и кристаллической структуры полученных наночастиц и наноструктур.
6. Установление вклада границ раздела полупроводник/лиганд и полупроводник1/полупроводник2 в оптические свойства полученных наноструктур и установление корреляций при варьировании толщин на шкале размеров одного монослоя.
7. Анализ возможностей практического применения разработанных материалов.

**Научная новизна** определяется тем, что в работе решена важная задача химии твердого тела и неорганической химии в синтезе полупроводниковых материалов – разработаны основы формирования в коллоидных системах полупроводниковых наноструктур на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  с толщиной, контролируемой с точностью один монослой, варьируемым составом и формой для задания их оптических свойств путем дизайна границ раздела полупроводник/лиганд и полупроводник1/полупроводник2.

Следующие важнейшие результаты получены **впервые**:

- Установлено, что в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота температурные границы в росте морфологических типов (сферические и разветвленные) наночастиц определяются концентрацией доступного прекурсора кадмия. Этот эффект обусловлен активационным характером процесса образования зародышей наночастиц.

- При реализации гетероэпитаксии для роста наноструктур полупроводник1/полупроводник2 на основе  $A^{II}B^{VI}$  установлена кристаллографическая ориентация доменов второго полупроводника в зависимости от состава и структуры полупроводниковых доменов. Показано преимущественное формирование когерентного гетероконтакта на полярных высокоэнергетических плоскостях (100) и (111) структуры цинковой обманки и (0001) структуры вюрцита.

- При синтезе наноструктур полупроводник1/полупроводник2 CdTe/CdSe на основе тетраподов в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота установлена зависимость кристаллографического направления роста домена CdSe [0001] или  $[hk\overline{h+k}0]$  от присутствия свободного лиганда олеиновой кислоты, что открывает возможности управлять морфологией синтезированных наноструктур.

- Получен ряд наноструктур полупроводник1/полупроводник2 CdSe/CdTe, CdS/ZnSe, CdTe/CdSe с гетеропереходом типа II, в оптических спектрах которых обнаружена и идентифицирована полоса с переносом заряда с коэффициентом поглощения в диапазоне  $10^3 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  и уширением 100-250 мэВ. Для наноструктур CdSe/CdTe с доменом CdSe, выращенным селективно на торцевой поверхности (0001) луча тетрапода CdTe, рост домена CdSe сопровождается увеличением разницы энергий между полосой перехода между уровнями размерного квантования и полосой перехода с переносом заряда. Это приводит к экспоненциальному изменению отношения интенсивностей люминесценции этих полос.

- Установлена линейная зависимость коэффициента поглощения  $10^6-10^7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  в УФ-диапазоне от объема полупроводниковых доменов, что связано с аддитивностью поглощения частей наноструктуры. Это позволило предложить метод расчета размеров доменов исходя из величины поглощения в УФ-диапазоне, что может служить

аналитической характеристикой химического состава наноструктур, в том числе для *in-situ* анализа.

- Разработана методика синтеза предельно тонкой популяции наноструктур  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_\infty$ , где OA – лиганд олеиновой кислоты в анионной форме, с прецизионной толщиной 2.5 ML (0.6 нм) и протяженными до 700 нм латеральными размерами и установлены факторы, промотирующие формирование данной популяции.

- Разработана методика с использования бинарного прекурсора халькогенов для роста атомно-тонких наноструктур твердого раствора  $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_\infty$ , где  $0 \leq x \leq 1$ , с прецизионно заданной толщиной 3.5 монослоя (0.9 нм).

- Для атомно-тонких наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_\infty$  с  $n=2-4$  обнаружена тонкая структура поглощения в УФ-диапазоне с размерно-зависимыми экситонными полосами, отвечающими электронным переходам на границе двумерной зоны Бриллюэна в точках, отличных от точки Г.

- Достигнуто рекордное для полупроводниковых наночастиц  $A^{II}B^{VI}$  значение фактора диссимметрии  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  для хиральных наноструктур  $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_\infty$ , где L = ацетил-L- или -D-цистеин, с выраженным циркулярным дихроизмом экситонных переходов.

- Обнаружен эффект спонтанного сворачивания атомно-тонких наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$ , где E = Se или Te, промотируемый карбоксилат- и тиолат-лигандами. Данный эффект приводит к формированию многостенных свернутых наноструктур с заданным диаметром и кристаллографическим направлением сворачивания. Установлена зависимость диаметра сворачивания от толщины наноструктуры и величины деформации несоответствия на границе лиганд/полупроводник. Найдена зависимость кристаллографической ориентации сворачивания от типа лиганда на базальной поверхности (001).

- Предложена модель эффекта спонтанного сворачивания, связанная с деформацией сжатия или растяжения на границе полупроводник/лиганд, вызванной рассогласованием величины доступного места на базальной катион-терминированной плоскости (001) и размера посадочного места карбоксилат- и тиолат-лигандов.

**Практическая значимость** работы обусловлена потребностью в методах синтеза полупроводниковых наночастиц и наноструктур для оптических приложений. Разработанный подход к направленному синтезу атомно-тонких наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$  позволил получить люминесцентные материалы с заданным с точностью 1 нм спектральным положением и рекордно узкой шириной 8-12 нм (40 мэВ) экситонных полос для создания светоизлучающих устройств и люминофоров. Наноструктуры полупроводник1/полупроводник2 CdTe/CdSe с полосами люминесценции с переносом

заряда использованы как люминесцентные термометры логометрического типа в практически важном температурном диапазоне 273-373 К. На основе нанокompозитов широкозонный оксид@наночастицы CdSe изготовлен прототип газового сенсора для детектирования следовых концентраций 0.2-1.6 ppm NO<sub>2</sub>, работающий при комнатной температуре при фотоактивации. Хиральные атомно-тонкие наноструктуры [Cd<sub>n+1</sub>Se<sub>n</sub>L<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>, где L = ацетил-L- или -D-цистеин, имеющие выраженный циркулярный дихроизм экситонных переходов с рекордным значением фактора диссиметрии, представляют интерес для создания (био)сенсоров и распознавания энантиомеров. Эффект спонтанного сворачивания атомно-тонких наноструктур [Cd<sub>n+1</sub>E<sub>n</sub>L<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>, где E = Se или Te, открывает новые возможности контроля формы двумерных материалов и представляет принципиальный интерес для создания новых поколений наноактюаторов и молекулярных машин. Ряд результатов диссертации включен в курсы лекций “Функциональные материалы” и “Химия полупроводниковых и сенсорных материалов”, читаемых для студентов химического факультета и факультета наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова.

**Достоверность результатов** обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, в том числе с нанометровым разрешением, при определении состава, размеров, морфологии, структуры и оптических свойств полученных наночастиц. Для каждого из изученных типов наночастиц и наноструктур проводился последовательный анализ состава, структуры, морфологии, размеров набором методов ПЭМ, ПЭМВР, РЭМ, HAADF-STEM, STEM-EDX, рентгеновской и электронной дифракции, РФЛА, ИК-спектроскопии. Полученные данные сопоставлялись с результатами анализа оптических свойств комплексом спектроскопических методов, включая спектроскопию поглощения, в том числе *in-situ* в ходе синтеза, спектроскопию люминесценции и возбуждения люминесценции, время-разрешенную спектроскопию и температурные зависимости фотолюминесценции, а также спектроскопию кругового дихроизма.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Закономерности роста наночастиц халькогенидов кадмия заданной формы, наноструктур полупроводник1/полупроводник2 бинарных соединений АПВVI, гибридных атомно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота с использованием анионных прекурсоров на основе триоктилфосфин халькогенидов.

- Разработанные методики синтеза наноструктур полупроводник1/полупроводник2 различной морфологии на основе наночастиц A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> и закономерности влияния размеров,

состава. кристаллической структуры и морфологии на оптические свойства.

- Разработанные методики синтеза атомно-тонких популяций гибридных наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_\infty$ , где E = Se или Te, OA- лиганд олеиновой кислоты в форме карбоксилат-иона, для n=2 и 3 и гибридных наноструктур твердого раствора  $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_\infty$  для n= 3 и закономерности влияния размеров и состава на оптические свойства.

- Разработанные подходы к заданию состава лигандов X-типа на основе карбоксилат-иона олеиновой кислоты и тиолатов различной природы для гибридных атомно-тонких наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$ , где E = Se или Te и закономерности влияния состава лигандов на оптические и структурные свойства.

- Факторы, определяющие эффект спонтанного сворачивания двумерных гибридных наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$ , где E = Se или Te при обмене лигандов.

**Личный вклад автора.** Диссертационная работа представляет собой обобщение результатов исследований, выполненных в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова в 2004-2020г. лично автором и под его руководством. Вклад автора в настоящую работу заключается в постановке задач, выполнении экспериментальной работы, обработке, анализе и обобщении результатов. Часть экспериментальной работы выполнена в рамках кандидатских диссертаций Д.Н. Дирина и К.А. Дроздова, научным руководителем которых являлся автор, а также дипломниками факультета наук о материалах и химического факультета МГУ под руководством автора.

Работа выполнена в рамках научных исследований по проектам: РФФИ № 19-03-00481, №16-29-11694-офи, №13-03-00760, №07-03-00843, №03-03-32586, ФЦП Индустрия наносистем №02.513.11.3065 (субподряд), № 16.516.11.8071 (субподряд), Грантов Президента РФ МК-5074.2007.3, МК-2000.2005.3, МК-1710.2003.3.

Работа проведена в кооперации с Национальным институтом наук о материалах (National Institute for Materials Science, г.Цукуба, Япония), Отделом люминесценции ФИАН РАН и кафедрой физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам факультета Наук о материалах и кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова за активную поддержку, ценные советы и обсуждение результатов, а также коллегам и соавторам за неоценимую помощь в выполнении диссертации.

**Апробация работы.**

Результаты работы представлены на 14 Всероссийских и международных конференциях в виде приглашенных, устных и стендовых докладов: VII Всероссийская

конференция по наноматериалам (Москва, Россия, 18 мая 2020), Advanced Laser Technologies (приглашенный доклад, Прага, Чехия, 15-20 сентября 2019), «ФОТОНИКА-2019» (приглашенный доклад, Новосибирск, Россия, 27-31 мая 2019г.), «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ» (Москва, Россия, 15-16 мая 2019), XVII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы" (приглашенный доклад, Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018), PCNSPA 2018 - Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications (Санкт-Петербург, Россия, 4-8 июня 2018), MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials (Москва, Россия, 14-16 июня 2017), VI Всероссийская конференция по наноматериалам (приглашенный доклад, Москва, Россия, 22-25 ноября 2016), Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, Россия, 21-26 ноября 2016), XII International Conference on Nanostructured Materials (Москва, Россия, 13-18 июля 2014), Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion (Москва, Россия, 1-3 октября 2007), XVIII Менделеевский съезда по общей и прикладной химии (Москва, Россия, 23-28 сентября 2007), VII Российская конференция по физике полупроводников (Звенигород, Россия, 18-23 сентября 2005), 7-th International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (Москва, Россия, 20-25 июня 2004).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 50 научных статьях в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова, в том числе 1 обзоре. Получены решения о выдаче 4 патентов РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 5-и экспериментальных разделов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 319 страницах, содержит 97 рисунков, 15 таблиц, 388 ссылок на литературные источники.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи работы.

**В первом разделе** представлен краткий обзор литературы, обобщающий сведения о физико-химических и электронных свойствах бинарных соединений  $A^{IV}B^{VI}$ , основных стратегиях коллоидного синтеза в неполярных средах, особенностях свойств полупроводниковых наночастиц “ядро/оболочка” и двумерных наночастиц, а также сформулированы основные направления исследования. Отмечено, что в литературе отсутствует решение задачи направленного формирования наноструктур на основе

бинарных соединений  $A^{II}B^{VI}$  с контролируемыми границами раздела полупроводник1/полупроводник2 и полупроводник/лиганд в коллоидных системах.

Во втором разделе рассмотрены наночастицы халькогенидов кадмия различной формы, далее используемые как затравки для формирования наноструктур полупроводник1/полупроводник2. Для синтеза всех рассмотренных наночастиц использована единообразная схема роста в системе ацетат кадмия – октадецен (дифениловый эфир) – олеиновая кислота методом “взрывной нуклеации”. В качестве поверхностно-активного вещества использована олеиновая кислота (ОА), выполняющая как роль реагента в получении органо-растворимого прекурсора кадмия - олеата кадмия, так и роль длинноцепочечного лиганда для стерической стабилизации наночастиц и пассивации их поверхности. Стартовым источником кадмия служил дигидрат ацетата кадмия, который далее трансформировался при взаимодействии с олеиновой кислотой в олеат кадмия.

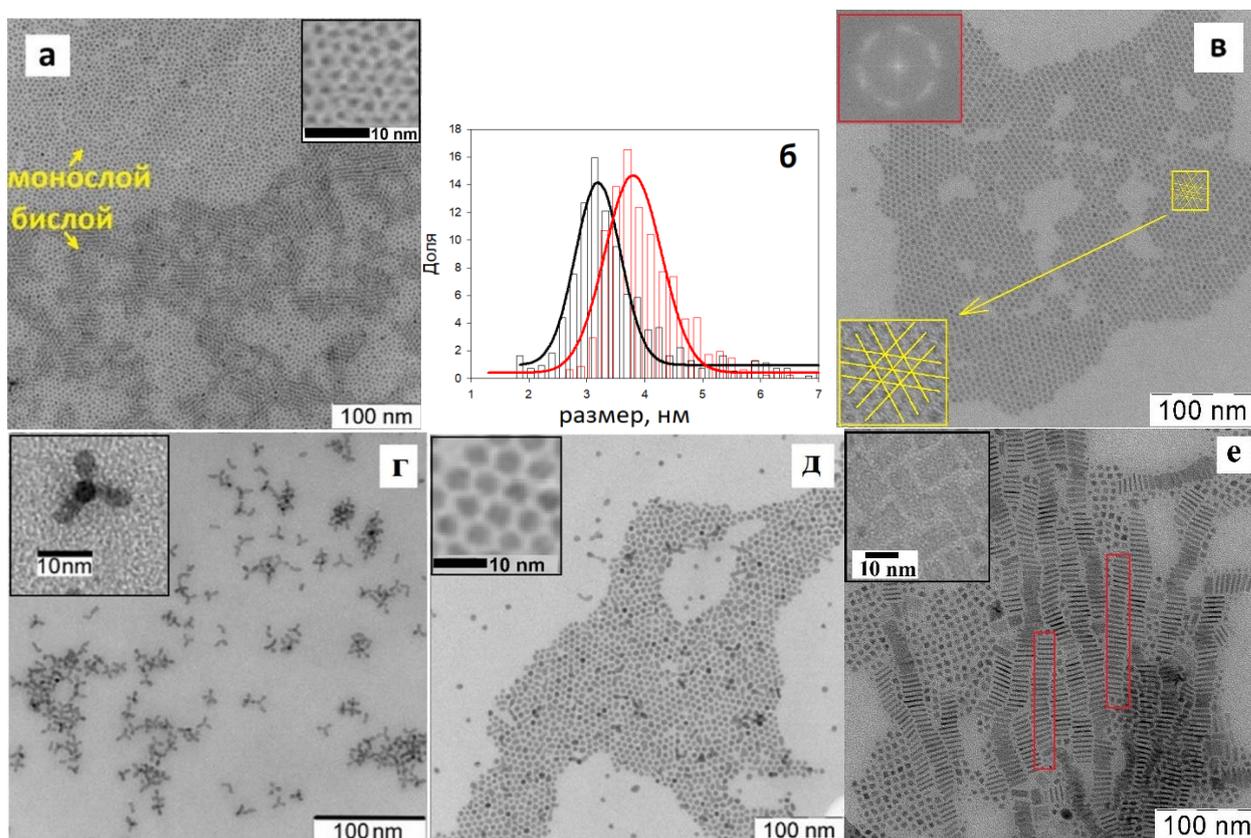


Рис.1. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения образцов наночастиц с различной морфологией (а) сферических CdSe, выращенных при 220°C, (в) сферических CdS, выращенных при 295°C, (г) тетраподов CdTe, выращенных при 240°C, (д) сферических CdTe, выращенных при 300°C, (е) нанопластинок CdSe, выращенных при  $T_1 = 240^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 250^\circ\text{C}$ . На (е) красными прямоугольниками показаны стэки частиц. Вставка к (в) – FFT преобразование изображения. Желтыми линиями показана упаковка наночастиц в гексагональную решетку. Вставки к (а) и (г - е) – увеличенные изображения наночастиц. (б) Распределения частиц по размерам для образцов CdSe, выращенных при 200 °C (черные символы) и 220°C (красные символы). Линии – аппроксимация нормальным распределением.

Для синтеза наночастиц халькогенидов кадмия с заданной морфологией (за исключением нанопластинок) было выбрано соотношение  $[Cd]:[OA] = 1:3$ , обеспечивающее полноту превращения ацетата кадмия в растворимую в неполярном растворителе соль олеиновой кислоты. Соотношение  $[Cd]:[TOP:E]$  в случае роста сферических и разветвленных наночастиц составляло 1:1, где E = S, Se или Te в форме TOP:E - триоктилфосфин халькогенида. Для минимизации дисперсии размеров использовалась импульсная инжекция прекурсора халькогена (время инжекции менее 0.5 с) в раствор прекурсора кадмия, обеспечивающая “взрывную” нуклеацию в соответствии с диаграммой Ла-Мера. В качестве операционных параметров синтеза использовались температура и время роста. Наночастицы CdSe и CdTe были выращены во всем указанном интервале температур 120-300°C, в то время как наночастицы CdS удалось получить только при температурах, превышающих 280°C вследствие низкой реакционной способности прекурсора TOP:S из-за прочной связи фосфор-сера.

Синтезированные в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота наночастицы имели в зависимости от условий роста различную морфологию, включая сферические наночастицы, разветвленные наночастицы – тетраподы и плоские наночастицы – нанопластины (рис.1). Для наночастиц CdSe в температурном интервале 150-250°C наблюдался рост сферических наночастиц. Для типичного образца CdSe (рис.1а) полученные наночастицы размером 3.9 нм имеют сферическую форму и не агрегированы. Наблюдается формирование монослоя из близко расположенных наночастиц со средним межчастичным расстоянием порядка 3 нм, близким к удвоенному размеру олеиновой кислоты. Оценка ширины распределения по размерам на примере двух типичных образцов наночастиц CdSe (рис.1б), полученных при 200 и 220°C, проведенная для выборки в  $\sim 1000$  наночастиц, показала распределения, удовлетворительно соответствующие нормальному, с величиной стандартного отклонения 11 и 12%, что согласуется с оценками из уширения полосы размерного перехода в спектрах поглощения. Для наночастиц CdS для всего изученного диапазона температур 280-300°C наблюдался рост сферических наночастиц (рис.1в)). Высокая однородность размеров наночастиц приводила к тому, что на всех изображениях ансамблей сферических наночастиц видны протяженные области упорядочения наночастиц с гексагональным мотивом упаковки. Дальний порядок упаковки монослоя подтверждается появлением выраженных пятен на FFT преобразовании всего показанного поля фотографии (вставка к рис.1в)). Симметрия 6-ого порядка и расстояния  $0.16 \text{ нм}^{-1}$  на FFT преобразовании отвечают гексагональному расположению наночастиц с периодом повторяемости  $6.0 \pm 0.3 \text{ нм}$ , что согласуется с суммой диаметра наночастицы CdS 3.5 нм и удвоенной длины лиганда олеиновой кислоты

2.5 нм. Появление упорядочения согласуется с узким (~7%) распределением частиц по размерам, достаточным для появления плотной упаковки частиц, что подтверждает оптимальный выбор условий роста. В тоже время для наночастиц CdTe обнаружено формирование в зависимости от температуры роста как сферических наночастиц, так и отличного морфологического типа - разветвленных наночастиц с тетраэдрической симметрией - тетраподов с длиной лучей в диапазоне 6-9 нм и диаметром 2-4 нм (рис.1(г)). Тетраподы формировались при температурах роста 140-240°C, при более высоких температурах 290-300°C были получены сферические наночастицы CdTe (рис.1(д)). Влияние температуры на размеры полученных тетраподов CdTe носило сложный характер: при увеличении температуры длина луча имела тенденцию уменьшаться, а диаметр увеличиваться, что приводило к уменьшению анизотропии луча.

В случае наночастиц CdSe также получен еще один морфологический тип – нанопластинки (рис.1(е)), имеющие вид плоских прямоугольных частиц с латеральными размерами  $axb$ , варьирующимся в диапазоне от 4x30 до 10x20 нм, и толщиной  $d = 1.2$  и  $1.5$  нм в зависимости от условий синтеза. Формирование нанопластинок происходило при соотношении  $[Cd]:[OA] = 2:1$  и промотировалось присутствием сверхстехиометрического ацетата кадмия в реакционной системе наряду с олеатом кадмия.

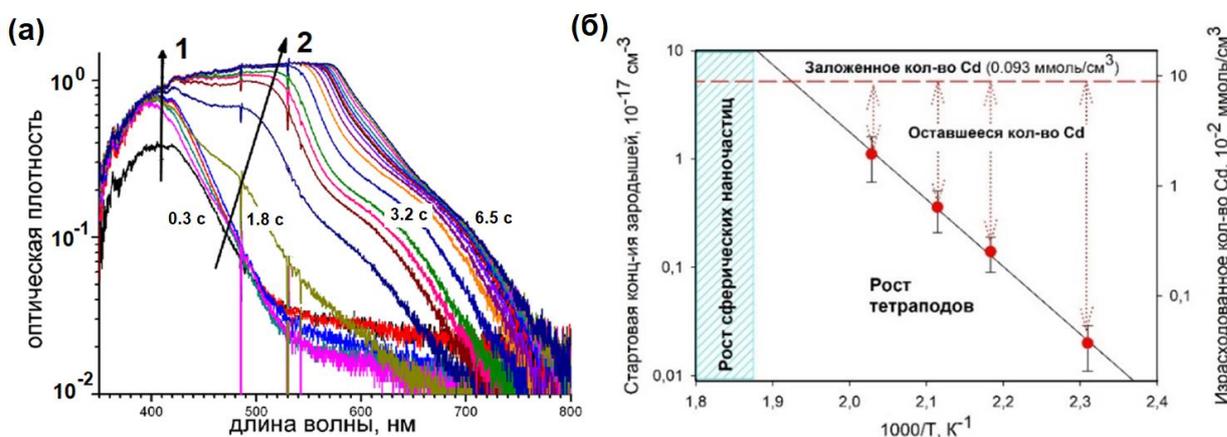


Рис.2. (а) Модификация спектров поглощения тетраподов CdTe со временем роста при  $T_i = 180^\circ\text{C}$ , зарегистрированных *in situ* в течение первых 6 сек. Цифры показывают время в секундах после момента инъекции. Интервал между спектрами 0.3 сек. (б) Зависимость стартовой концентрации зародышей CdTe (левая ось) и количества прекурсора кадмия, израсходованного на зародышеобразование (правая ось), от температуры роста в аррениусовских координатах. Пунктирная линия показывает заложенное количество прекурсора кадмия.

Анализ закономерностей роста наночастиц проведен методом спектроскопии поглощения на временных шкалах единицы секунд и минуты. Установлено, что рост тетраподов CdTe проходит через стадию образования интермедиата. В дополнение к полосе размерных переходов в спектрах поглощения была зарегистрирована новая полоса поглощения с максимумом при 450 нм, положение которой оставалось неизменным во

время роста, в то время как оптическая плотность проходила через максимум. Спектр поглощения интермедиата, полученного состариванием при 50°C смеси прекурсоров и выделенного в индивидуальном состоянии, позволяет ассоциировать интермедиат с кластерами CdTe магического размера. В свою очередь полоса размерного перехода монотонно смещалась в область больших длин волн на всем протяжении синтеза, оптическая плотность этой полосы монотонно росла и затем выходила на насыщение.

Типичная модификация спектров поглощения в первые секунды после инъекции прекурсора, зарегистрированная *in situ* при росте образца тетраподов CdTe при  $T_i = 180^\circ\text{C}$ , показана на рис.2а. В первые 1.5 с наблюдается только полоса поглощения интермедиата **1**, спектральное положение которой не изменяется в ходе роста. Через 1.9 с после начала роста появляется полоса размерных переходов **2**, спектральное положение которой смещается в красную область. Экстраполяция положения полосы **2** на начало роста позволяет оценить начальный размер зародышей CdTe. Результаты измерений оптической плотности в зависимости от времени интерполированы к началу зародышеобразования и позволили оценить стартовые концентрации зародышей при заданных температурах (рис.2б). Наблюдается активационный рост стартовой концентрации зародышей с увеличением температуры синтеза с энергией активации 52 кДж/моль. Наблюдаемое увеличение концентрации зародышей при росте температуры ответственно за обнаруженное уменьшение анизотропии лучей тетраподов. Предполагая доминирующим вклад образования зародышей на этапе зародышеобразования в расходование прекурсоров в замкнутой системе, можно оценить оставшееся на рост количество прекурсора, что показано на рис.2б на правой оси. Концентрация свободного прекурсора кадмия после этапа зародышеобразования составляет от 0.092 до 0.075 М при температурах 160 до 240°C (98,8 и 80% от заложенной концентрации, соответственно). Уменьшение количества прекурсора понижает пересыщение, что ответственно за уменьшение анизотропии лучей при повышении температуры. При температуре 300°C аппроксимация стартовой концентрации зародышей и оценка оставшейся концентрации свободного прекурсора кадмия дает величину порядка 0.09 ммоль/см<sup>3</sup>, что приводит к существенному истощению (97% от заложенного) содержания катионного прекурсора и делает невозможным кинетический режим роста, приводя к образованию сферических частиц, растущих в режиме низкого пересыщения. Аналогичный механизм наблюдается для наночастиц CdSe, для которых при температурах менее 140°C наблюдался рост тетраподов, а выше 150°C – рост сферических наночастиц. В случае наночастиц CdS факт роста только сферической морфологии связан с экспериментально используемыми высокими температурами, близкими к 300°C.

**Третий раздел** посвящен разработке методов синтеза и анализу размеров, морфологии, кристаллической структуры и оптических свойств наноструктур на основе бинарных соединений  $A^{II}B^{VI}$ , включающих когерентную гетерограницу полупроводник1/полупроводник2 с типом I или типом II гетероперехода, сформированного внутри наноструктуры. Для анализа выбраны изокатионные гетеропереходы типа I на основе полупроводников CdSe-CdS, типа II на основе CdTe-CdSe и CdTe-CdS и также гетеропереход типа II на основе CdS-ZnSe. Для реализации условий формирования наноструктур полупроводник1/полупроводник2 с когерентным гетеропереходом в коллоидных системах использован метод роста на затравочных наночастицах, в качестве которых использованы наночастицы халькогенидов кадмия различной морфологии (раздел 2). Рост на затравочных наночастицах проводился в условиях низкого пересыщения, препятствующего зарождению новых наночастиц, что отвечает зоне роста на диаграмме Ла-Мера. Рост доменов второго полупроводника проведен по единообразной схеме синтеза в системе ацетат кадмия (ацетат цинка) – октадецен (дифениловый эфир) – олеиновая кислота. Основные условия роста суммированы в табл.1.

*Таблица 1. Основные параметры роста, структурные и морфологические характеристики, выход реакции осаждения для наноструктур полупроводник1/полупроводник2. Кристаллические фазы обозначены: zb-цинковая обманка, wz-вюрцит.  $T_g$ -температура роста,  $[hkl]$ - преимущественное направление роста.*

Наноструктура, тип гетероперехода	Материал ядра, морфология, фаза	$T_g$ , отношение [M]:[OA], концентрация затравок, $см^{-3}$	$[hkl]$ , структура и сплошность домена	Максимальный объем и размер домена	Выход реакции осаждения
CdSe/CdS, I, Ядро/оболочка	CdSe, сферические, zb	200-220°C, 1:3, $2 \cdot 10^{17}$	[111], zb, сплошной	187 $нм^3$ , 5 нм	68±3 %
CdSe/CdTe, II, Ядро/оболочка	CdSe, сферические, zb	200-210°C, 1:3, $2 \cdot 10^{17}$	[111], zb, сплошной	111 $нм^3$ , 4 нм	71±3 %
CdS/ZnSe, II, Гетеродимеры	CdS, сферические, zb	250-260°C, 1:3, $2 \cdot 10^{16}$	[001], zb, островковый	21 $нм^3$ , 2 нм	7±2 %
CdTe/CdS, II, Ядро/оболочка	CdTe, тетраподы, wz	220-230°C, 1:3, $(0.5-1) \cdot 10^{17}$	$[hk\bar{h}+k0]$ , островковый	47 $нм^3$ , 1.2 нм	37±3 %
CdTe/CdSe, II, Ядро/оболочка	CdTe, тетраподы, wz	200°C, 1:3, $(1-2) \cdot 10^{17}$	$[hk\bar{h}+k0]$ , wz, сплошной	104 $нм^3$ , 1.5 нм	65±3 %
CdTe/CdSe, II, Гетеродимеры	CdTe, тетраподы, wz	200°C, 1:2, $(1-2) \cdot 10^{17}$	[0001], wz, островковый	175 $нм^3$ , 9 нм	78±3 %

Рост доменов второго полупроводника проводился при постепенном добавлении к раствору затравочных наночастиц в катионном прекурсор анионного прекурсора 1 М

TOP:Е до максимального отношения  $[M]:[TOP:E] = 1:1$ , где М – Cd или Zn, Е – Те, Se или S. В качестве основных операционных параметров роста выступали концентрация затравочных наночастиц, концентрация олеиновой кислоты, скорость добавления анионного или смешанного прекурсоров и температура роста. Концентрация затравочных наночастиц и скорость добавления прекурсоров являлись критическими для достижения гетерогенного роста и подавления конкурентного образования наночастиц второго полупроводника.

Для контроля роста и анализа размеров формирующихся доменов второго полупроводника использован метод оптической спектроскопии *in-situ*. Для оптимизации скорости введения анионного или смешанного прекурсоров оценена скорость расходования прекурсоров на осаждение второго полупроводника. Кинетика спектрального сдвига нижней по энергии полосы поглощения показана на примере роста оболочки CdSe на тетраподах CdTe с концентрацией  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (рис.3(а)) при последовательном порционном добавлении прекурсоров. После введения каждой аликвоты 0.1 ммоль прекурсоров наблюдался сдвиг полосы, указывающий на формирование оболочки и уменьшающийся по мере расходования прекурсора. Среднее время, отвечающее полному расходованию 0.1 ммоль прекурсоров на формирование оболочки, составило 60-70 мин, что отвечает скорости расходования  $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/мин}$ . Исходя из данной оценки, скорость добавления анионного прекурсора, составила  $(1-2) \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/мин}$ .

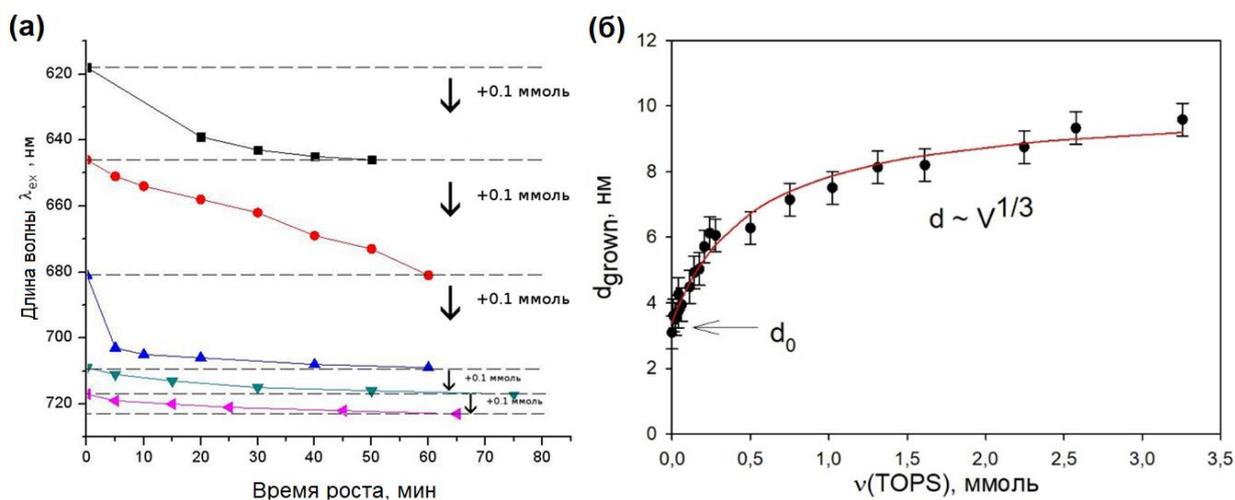


Рис.3. (а) Спектральный сдвиг полосы нижнего по энергии размерного перехода  $\lambda_{ex}$  наноструктур CdTe/CdSe при последовательном добавлении порций 0.1 ммоль TOPSe. (б) Зависимость размеров  $d_{grown}$  наноструктур CdSe/CdS от количества добавленного прекурсора халькогена  $\nu(TOPSe)$  при температуре роста  $220^\circ\text{C}$  и концентрации затравочных наночастиц CdSe  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Сплошная красная линия – аппроксимация степенной зависимостью.

В оптимальных условиях роста размер наноструктур определялся количеством

добавленного анионного прекурсора. На рис.3(б) показана зависимость линейного размера  $d_{\text{grown}}$  наноструктур CdSe/CdS от количества добавленного прекурсора халькогена  $v(\text{TOPS})$ . Линейный размер при формировании наноструктур ядро/оболочка следует ожидаемой из геометрических соображений зависимости  $d \sim (V_0+V)^{1/3}$ , где объем оболочки  $V$  пропорционален количеству введенного прекурсора. Монотонная зависимость указывает на эффективность осаждения на затравках нанометровых размеров.

Для *in-situ* контроля размеров доменов второго полупроводника непосредственно в ходе роста наноструктур полупроводник1/полупроводник2 разработана методика анализа поглощения в УФ спектральной области. Как можно видеть из рис.4(а), для наноструктур CdSe/CdS поглощение наноструктур увеличивалось во всем спектральном диапазоне при росте оболочки. В УФ и синем диапазоне для длин волн короче 450 нм поглощение следовало степенной зависимости и не имело особенностей (становилось бесструктурным, причем рост оболочки приводил к параллельному сдвигу спектров относительно друг друга).

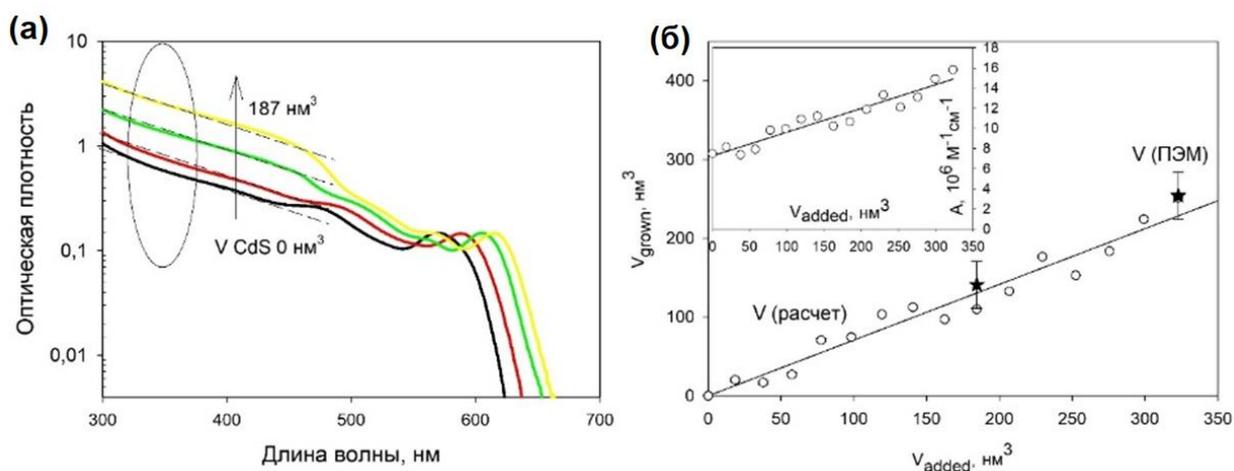


Рис.4. (а) Спектры поглощения наноструктур CdSe/CdS, выращенных на затравках CdSe с размером  $3.1 \pm 0.5$  нм и объемом оболочки CdS 15, 97, 187 нм³, показанные в логарифмической шкале поглощения. Для ясности спектры нормированы на величину поглощения нижнего по энергии размерного перехода. (б, в) Зависимости рассчитанного объема домена второго полупроводника  $V_{\text{grown}}$  для наноструктур CdTe/CdSe от экспериментального добавленного объема  $V_{\text{added}}$  в пересчете на одну наноструктуру. Пустые символы – расчет, заполненные - данные ПЭМ. На вставке: Зависимость величины поглощения в УФ диапазоне на 350 нм от экспериментального добавленного объема  $V_{\text{added}}$  второго полупроводника, рассчитанного из количества прекурсоров.

Для анализа выбрана длина 350 нм в УФ диапазоне, для которой выполнялось условие бесструктурного поглощения для всех исследованных наноструктур. Зависимость величины поглощения на 350 нм от экспериментального добавленного количества прекурсоров, пересчитанного в добавленный объем оболочки  $V_{\text{added}}$ , носила линейный характер для всех исследованных наноструктур, как показано на вставках к рис.4(б) на примере наноструктур CdTe/CdSe. При этом величина поглощения в УФ диапазоне

составила  $10^6$ - $10^7$   $M^{-1}cm^{-1}$  в зависимости от объема оболочки, что на порядок больше, чем поглощение размерного перехода.

Исходя из литературных данных об аддитивности поглощения света молекулярными единицами полупроводника в области бесструктурного поглощения в УФ диапазоне было предположено, что аддитивность поглощения в УФ области сохраняется и для наноструктур полупроводник1/полупроводник2, причем поглощение складывается из независимого поглощения доменов полупроводник1 и полупроводник2. Можно записать для коэффициента поглощения наноструктуры:

$$\varepsilon_{1/2} = \left(\frac{N_A}{2303n_{solv}}\right)(n_1\alpha_1V_1 + n_2\alpha_2V_2)|F_{1/2}|^2 \quad (1)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2$  — коэффициенты поглощения объемных полупроводников 1 и 2 в УФ диапазоне (350 нм),  $|F_{1/2}|$  — фактор коррекции на эффекты локального поля для наноструктуры,  $n_1, n_2$  и  $n_{solv}$  — действительные части показателя преломления полупроводников и растворителя,  $N_A$  — число Авогадро,  $V_1$  и  $V_2$  — объемы доменов полупроводников. В предположении, что форма наноструктуры определяется формой исходной наночастицы, фактор коррекции локального поля для наноструктуры  $|F_{1/2}|$  меняется слабо относительно фактора исходной наночастицы  $|F_1|$  и можно допустить, что они равны. Рассматривая отношение коэффициента поглощения наноструктур к коэффициенту поглощения исходных наночастиц полупроводника 1, получаем:

$$\varepsilon_{1/2}/\varepsilon_1 = 1 + \xi V_2/V_1 \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{1/2}$  и  $\varepsilon_1$  — коэффициенты поглощения наноструктур полупроводник1/полупроводник2 и наночастиц полупроводника1,  $\xi = n_2\alpha_2/n_1\alpha_1$  — коэффициент пропорциональности. Преобразование выражения (1) в (2) исключает в явном величину  $|F|$  и позволяет рассчитать объем домена выросшего второго полупроводника для наноструктур исходя из данных оптических измерений величины оптической плотности образцов наноструктур  $A_{1/2}$  и затравочных наночастиц  $A_1$  в предположении, что нет гомогенного зародышеобразования:

$$V_2 = f(\varepsilon_{1/2}/\varepsilon_1) = f(A_{1/2}/A_1) \quad (3).$$

Результаты расчета объема/линейных размеров представлены на рис. 4(б) на примере наноструктур CdTe/CdSe в виде пустых символов. Из сравнения расчетных и экспериментальных данных (заполненные символы), полученных из ПЭМ, видно удовлетворительное согласие в пределах погрешности, что подтверждает справедливость соотношений (3) и (4). Исходя из соответствия  $V_{grown}$  экспериментальным данным ПЭМ, отношение объема  $V_{grown}$  к добавленному объему  $V_{added}$  представляет долю осажденного полупроводника. Можно видеть линейную зависимость, показывающую равномерность

осаждения в течение синтеза. Тангенс угла наклона соответствует выходу реакции осаждения второго полупроводника. Рассчитанный выход реакции осаждения приведен в табл.1. Наибольший выход 60-70% наблюдался для наноструктур CdTe/CdSe и CdSe/CdS, что соответствует наилучшему согласованию параметров решеток и высокой эффективности взаимодействия катионного и анионного прекурсоров. Наименьший выход реакции порядка 7% был найден для наноструктур CdS/ZnSe, что отвечает неэффективному осаждению ZnSe из олеата цинка в силу меньшей стабильности решетки халькогенидов цинка по сравнению с халькогенидами кадмия.

Морфология синтезированных наноструктур зависит от нескольких факторов: морфологии затравочных наночастиц; рассогласования параметров решеток полупроводников, входящих в состав наноструктуры; выхода реакции осаждения и отношения [Cd]:[OA] в ростовом растворе. В случае роста на сферических наночастицах CdSe и CdS наблюдалось либо формирование наноструктур ядро/оболочка со сплошной оболочкой, либо островковый рост полупроводника<sup>2</sup> отдельными доменами. Рост сплошной оболочки наблюдался для наноструктур CdSe/CdS и CdSe/CdTe с рассогласованием параметров решеток 4.3 и 6.4%, соответственно. Для наноструктур CdSe/CdS при осаждении CdS показано постепенное увеличение размеров с дальнейшим появлением огранки наночастиц и формирование наноструктур с выраженной формой тетраэдра. Аналогичная картина наблюдалась при осаждении оболочки CdTe на сферические ядра CdSe/CdTe. Формирование тетраэдрической формы наноструктур CdSe/CdS и CdSe/CdTe при достаточном объеме оболочки свидетельствует о росте вдоль кристаллографических направлений серии {111}. Для наноструктур CdS/ZnSe установлен островковый рост оболочки ZnSe на сферических затравках CdS. Такое поведение не может быть приписано исключительно рассогласованию параметров решетки, составляющему 2.3%, что меньше такового для CdSe/CdS и CdSe/CdTe, и, скорее, эффект нужно отнести к неэффективности осаждения ZnSe из прекурсора олеата цинка. В то же время островковый рост наблюдался для наноструктур CdTe/CdS при формировании оболочки на тетраподах CdTe с модификацией вюрцита, что необходимо отнести к большой величине рассогласования параметров решетки 11.4% в системе CdTe-CdS.

Для наноструктур CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe рост сплошной оболочки CdSe, имеющей меньшее рассогласование параметров 6.7%, оказался успешен. В то же время неэквивалентность полярной катионной плоскости торцевой поверхности луча (0001) и набора плоскостей семейства направлений  $[hk\overline{h+k}0]$ , отвечающих неполярным катион-анионным плоскостям латеральной поверхности луча, влияло на направление роста в зависимости от присутствия свободной олеиновой кислоты. Контроль

соотношения  $[Cd]:[OA]$  в катионном прекурсор позволил варьировать кристаллографическое направление роста оболочки CdSe. В присутствии свободной олеиновой кислоты  $[Cd]:[OA] = 1:3$  наблюдался рост сплошной оболочки на боковой поверхности лучей затравочных тетраподов (рис.5(а-е)) вдоль семейства кристаллографических направлений  $[hk\bar{h}+k0]$ . Осаждение оболочки приводило к утолщению лучей на 2-3 нм, тогда как их длина практически не изменялась. Рост при стехиометрическом соотношении  $[Cd]:[OA] = 1:2$  принципиально изменил морфологию полученных наноструктур CdTe/CdSe (рис.5(ж-и)). Рост домена CdSe происходил селективно на торцах лучей на полярной катионной плоскости (0001) с формированием анизотропного домена с диаметром, равным диаметру луча затравочного тетрапода. Все наноструктуры имели форму удлинненных тетраподов с практическим отсутствием посторонних частиц (однородность формы 96%). Это подтверждает оптимальные условия роста, приводящие к полному расходованию прекурсора на селективный рост на торцевой грани. Обнаруженный эффект селективного роста должен быть приписан блокированию грани (0001) при адсорбции свободной олеиновой кислоты. Полное связывание олеиновой кислоты в олеат кадмия при  $[Cd]:[OA] = 1:2$  приводило к росту CdSe на торцевой высокоэнергетической поверхности луча тетрапода CdTe.

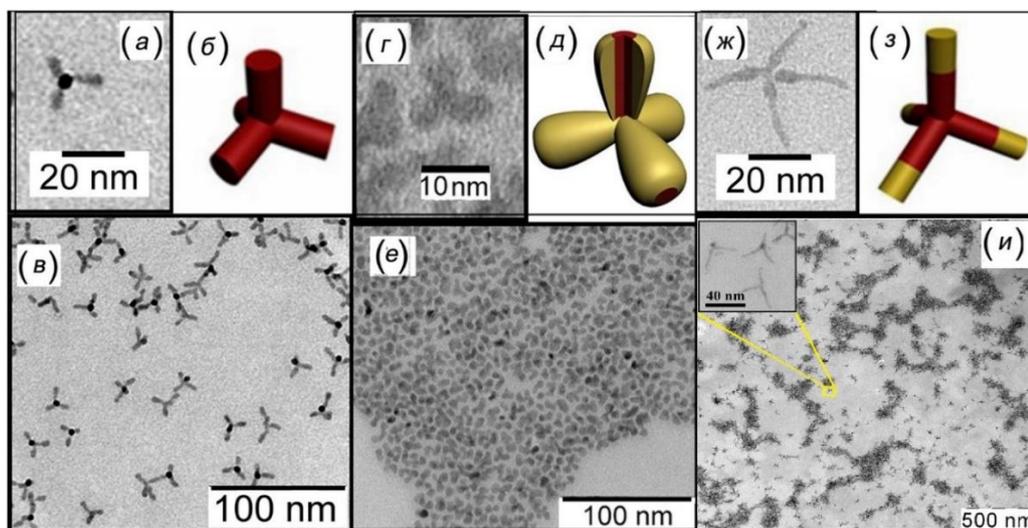


Рис.5. Изображения ПЭМ низкого разрешения (а, в) затравочных тетраподов CdTe с длиной лучей  $12 \pm 1$  нм; (г, е) наноструктур CdTe/CdSe на их основе при росте при соотношении  $[Cd]:[OA] = 1:3$ ; (ж, и) наноструктур CdTe/CdSe при росте при соотношении  $[Cd]:[OA] = 1:2$ . (б, д, з) – схематичное строение наноструктур, красным цветом показан домен CdTe, желтым – CdSe.

Анализ кристаллической структуры методами рентгеновской и электронной дифракции и электронной микроскопии подтвердил формирование когерентной гетерограницы полупроводник1/полупроводник2 в синтезированных наноструктурах. Изображение HAADF-STEM наноструктур CdSe/CdS (рис.6(а)), показывает частицы с

треугольной формой в проекции и визуализирует структуру ядро-оболочка с более ярким ядром CdSe. Четкие колонки атомов подтверждают высокую кристалличность, причем во всех случаях наблюдается структура цинковой обманки с параметром  $a \approx 5.7 \text{ \AA}$ , меньшим чем у исходных наночастиц CdSe, что указывает на деформацию сжатия ядра, подтвержденную данными рентгеновской дифракции. Рост домена оболочки CdS происходит в кристаллографическом направлении [111] на высокоэнергетических катионных гранях, что согласуется с формой тетраэдра для наноструктуры. Изображение ПЭМВР единичной наноструктуры CdS/ZnSe (рис.6(б)) показывает две сросшихся области с формой, близкой к сферической. Состав областей, отвечающих контакту CdS-ZnSe, подтвержден картированием элементного состава методом STEM-EDX. Четкие проекции колонок атомов подтверждают кристаллический характер со структурой цинковой обманки. FFT преобразование показывает набор точек, который отвечает [310] направлению. Направление роста домена ZnSe может быть соотнесено с направлением [001], что отвечает высокоэнергетической катион-терминированной плоскости в структуре цинковой обманки. Непрерывная последовательность атомных колонок на границе доменов ZnSe-CdS и соориентированность кристаллической структуры двух кристаллических областей указывают на когерентную гетерограницу.

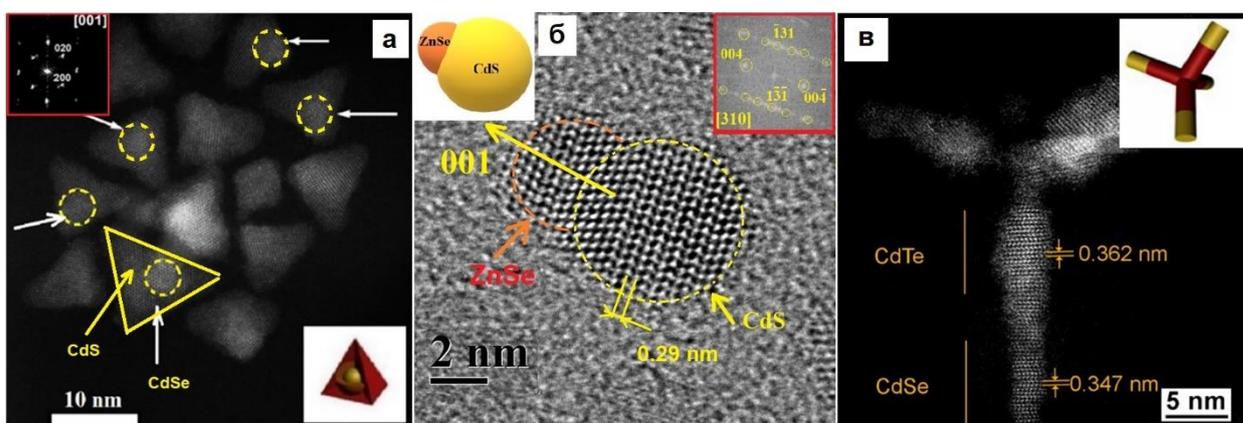


Рис.6. (а) Изображение HAADF-STEM наноструктур CdSe/CdS с тетраэдрической формой. Желтым пунктиром показано ядро CdSe. (б) ПЭМВР единичной наноструктуры CdSe/CdS с тетраэдрической формой и объемом оболочки  $187 \text{ нм}^3$ , выращенной на затравках CdSe с размером  $3.1 \pm 0.5 \text{ нм}$ . Желтые линии ограничивают области доменов CdSe и CdS. (в) Изображение ПЭМВР единичной наноструктуры CdS/ZnSe, состоящей из сферического ядра CdS, показанного желтым пунктиром, и домена ZnSe, показанного коричневым пунктиром. На вставке: FFT преобразование области наноструктуры, отвечающее направлению [310]. (г) Изображение HAADF-STEM единичной наноструктуры CdTe/CdSe, состоящей из тетрапода CdTe и анизотропных доменов CdSe, селективно выращенных на торцевых поверхностях лучей.

Аналогично репрезентативное изображение HAADF-STEM наноструктуры CdTe/CdSe (рис.6(в)) показывает луч, построенный из последовательных доменов CdTe и CdSe, с четкими колонками атомов. Межплоскостное расстояние  $c/2$  вдоль оси луча

различается, большая величина  $3.62 \pm 0.12 \text{ \AA}$  найдена для домена CdTe и меньшая  $3.47 \pm 0.12 \text{ \AA}$  для домена CdSe. Параметр  $a = 4.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$  найден для CdSe, и  $a = 5.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$  для CdTe. Различие связано с протяженностью луча порядка 20 нм, в отличие от наноструктур CdSe/CdS и CdS/ZnSe меньшего размера и единым межплоскостным расстоянием.

Анализ поведения полос размерных переходов наноструктур полупроводник1/полупроводник2 в зависимости от размера (объема), ориентации доменов второго полупроводника и типа гетероперехода проведен методами спектроскопии поглощения и люминесценции, а также время-разрешенной люминесценции. Для гетероперехода типа I в спектрах поглощения и люминесценции наноструктур CdSe/CdS при увеличении объема оболочки CdS наблюдался монотонный сдвиг нижней по энергии полосы в область меньших энергий, при этом полоса люминесценции монотонно сдвигалась из зеленой в желтую спектральную область, симбатно со сдвигом полосы поглощения. Рост оболочки CdS приводил к батохромному сдвигу размерного перехода на 45 нм. Спектральное положение максимума размерной полосы в зависимости от объема  $V_{\text{added}}$  оболочки CdS (рис.7(a)), быстро увеличиваясь вначале, затем приближается к асимптотическому значению 615 нм. Данный предел отвечает делокализации электрона по всему объему наноструктуры, в то время как дырка строго локализована в ядре CdSe, и толщина оболочки CdS не оказывает влияние на энергию уровня дырки. В пользу этого говорит сравнение спектрального положения этой полосы с положением размерного перехода, рассчитанного для наночастицы CdSe, имеющей такой же объем, как и наноструктура. Спектральный сдвиг полосы поглощения для наноструктуры меньше, что подтверждает сильную локализацию дырки в ядре CdSe, т.к. уменьшение энергии обусловлено только понижением электронного уровня.

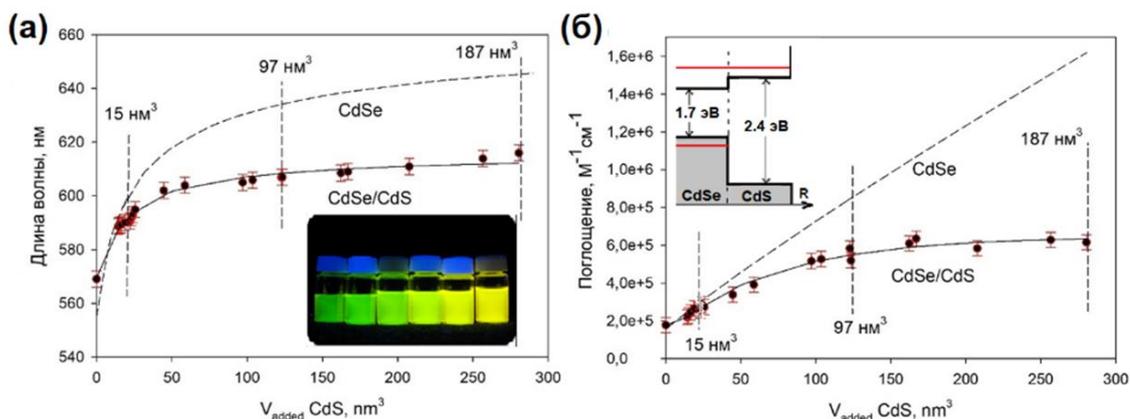


Рис.7. (а) Спектральное положение максимума размерной полосы и (б) коэффициента поглощения в зависимости от добавленного количества прекурсора, пересчитанного в объем  $V_{\text{added}}$  оболочки CdS. Пунктиром показаны аналогичные зависимости, рассчитанные для идентичных по объему наночастиц CdSe. Сплошные линии – аппроксимация степенной зависимостью. На вставке: зонная диаграмма гетероперехода CdSe/CdS. Размерные уровни показаны красной линией.

На локализацию дырки в ядре указывает также поведение коэффициента поглощения размерной полосы (рис.7б), рост оболочки CdS приводит к увеличению коэффициента поглощения размерной полосы наноструктуры. Сравнение коэффициента поглощения наноструктур и наночастиц CdSe показывает меньшую величину для наноструктур при идентичном объеме, что указывает на уменьшение перекрытия волновых функций дырки и электрона, подтверждая квазитип II локализации.

Поведение наноструктур ядро/оболочка CdTe/CdSe, CdSe/CdTe и CdTe/CdS с гетеропереходом типа II, (вставка к рис.8(а) для CdTe/CdSe), носило отличный от типа I характер из-за образования непрямого в реальном пространстве перехода. Нижний по энергии размерный переход в спектрах поглощения при росте оболочки подавлялся из-за уменьшения интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки. Одновременно происходил батохромный сдвиг, причем длина волны люминесценции смещалась в ИК диапазон 750-850 нм. Квантовый выход QY в начале роста оболочки увеличивается до 35% за счет пассивации поверхностных ловушек, но последующий рост оболочки приводит к снижению QY из-за уменьшения перекрытия волновых функций электрона и дырки и увеличения времени жизни фотовозбужденных зарядов.

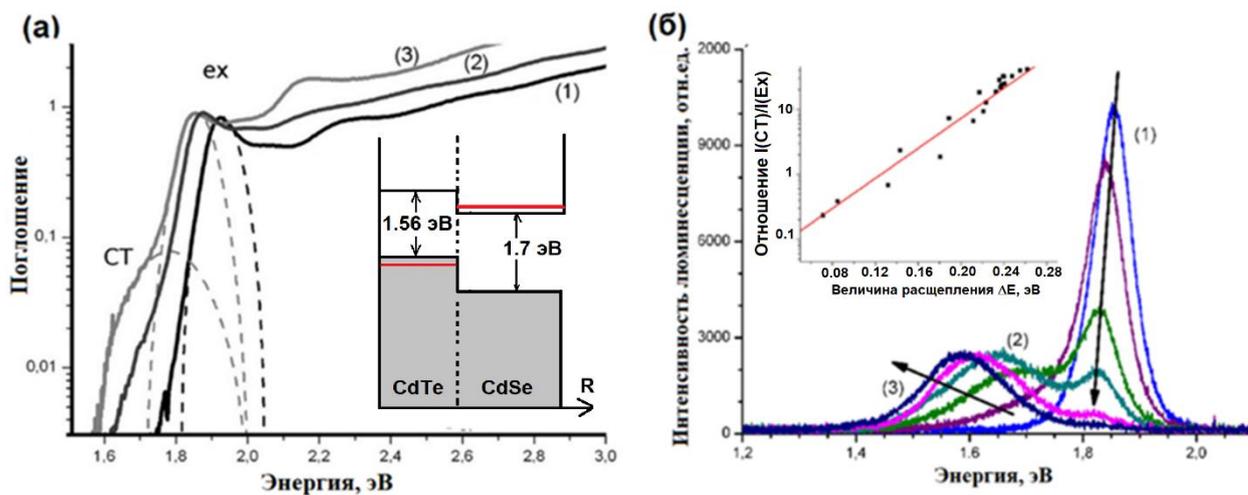


Рис.8. (а) Модификация спектров поглощения, показанных в логарифмической шкале, наноструктур CdTe/CdSe, выращенных селективно на торце луча на затравках тетраподов CdTe, при увеличении объема домена CdSe. (1) исходные тетраподы CdTe, (2) объем домена CdSe 88 нм<sup>3</sup>, длина домена 5 нм, (3) объем домена CdSe 175 нм<sup>3</sup>, длина домена 9 нм. На вставке: зонная диаграмма гетероперехода CdTe/CdSe. (б) Модификация спектров фотолюминесценции для наноструктур CdTe/CdSe при увеличении объема домена CdSe. На вставке: отношение интенсивностей фотолюминесценции полос с переносом заряда I<sub>CT</sub> и размерного перехода I<sub>ex</sub> в зависимости от величины расщепления энергии ΔE.

Несколько иное поведение наблюдалось для наноструктур CdTe/CdSe с доменом CdSe, выращенным селективно на торцевой поверхности (0001) луча тетрапода CdTe и CdS/ZnSe с доменом ZnSe, выращенным на поверхности (100) сферических наночастиц

CdS (островковый рост), называемых далее гетеродимерами,. В данном случае домены полупроводников контактируют по выделенной кристаллографической плоскости, причем линейные размеры доменов могут превышать размер экситона Бора. Оптические свойства гетеродимеров оказались отличны от рассмотренного выше случая ядро/оболочка. Рост домена также приводил к батохромному сдвигу размерной полосы, однако данная полоса сохранялась без значимого уменьшения оптической плотности. Например, для наноструктур CdTe/CdSe (рис.8(а)) с доменом CdSe, выращенным селективно на торцевой поверхности (0001) луча тетрапода CdTe, рост домена CdSe приводил к небольшому батохромному сдвигу размерной полосы поглощения  $E_x$ , при этом в области меньших энергий в логарифмической шкале поглощения обнаружена новая малоинтенсивная полоса с переносом заряда  $CT$  с коэффициентом поглощения  $10^3$ - $10^4$   $M^{-1}cm^{-1}$ . Оптическая плотность и ширина полосы  $CT$  росла при увеличении объема домена CdSe. Анализ поведения люминесценции при увеличении размеров домена CdSe (рис.8(б)) показал раздвоение полосы люминесценции на  $CT$  и  $E_x$ .

Таблица 2. Основные параметры оптических свойств наноструктур полупроводник1/полупроводник2.

Наноструктура, тип гетероперехода, тип морфологии	Спектральный диапазон люминесценции, нм	Максимальный энергетический сдвиг, мэВ	Ширина полос, мэВ		Макс. величина расщепления $\Delta E$ состояний $CT$ и $E_x$ , мэВ
			$E_x$	$CT$	
CdSe/CdS, Ядро/оболочка	I, 570-620	170	40	-	-
CdSe/CdTe, Ядро/оболочка	II, 560-970	940	-	180	-
CdS/ZnSe, Гетеродимеры	II, 460-580	540	60	80	550
CdTe/CdS, Ядро/оболочка	II, 630-830	400	-	190	-
CdTe/CdSe, Ядро/оболочка	II, 610-770	360	-	180	-
CdTe/CdSe, Гетеродимеры	II, 640-795	300	75	210	260

Энергия расщепления  $\Delta E$  полос  $E_x$  и  $CT$  увеличивалась с 80 до 260 мэВ при увеличении длины выращенного домена CdSe. Установлено, что увеличение  $\Delta E$  ходе роста домена приводит к экспоненциальному увеличению интенсивности люминесценции нижней по энергии полосы с переносом заряда (рис.8(б), вставка), что соответствует бальцмановской зависимости заселенности уровней  $CT$  и  $E_x$  от величины расщепления. Наблюдаемое раздвоение полосы люминесценции связано с формированием 2 связанных

состояний: одно отвечает локализации электрона в центральной области тетрапода (размерный переход), второе – в области гетерограницы CdTe-CdSe (состояние с переносом заряда). Аналогичное поведение наблюдалось для наноструктур CdS/ZnSe, однако одновременное присутствие двух полос в спектрах люминесценции наблюдалось только в узком диапазоне размеров домена ZnSe, что связано с большей величиной  $\Delta E$ , достигающей 550 мэВ.

Основные спектральные свойства наноструктур суммированы в табл.2. Спектральное положение полос люминесценции перекрывает ближний УФ – ближний ИК спектральные диапазоны, начиная от 450 нм для наноструктур CdS/ZnSe до 980 нм для наноструктур CdSe/CdTe, и определяется типом гетероперехода и объемом второго полупроводника.

**В четвертом разделе** рассмотрены нанокомпозиты на основе нанокристаллической матрицы SnO<sub>2</sub>, сенсibilизированной наноструктурами на основе CdSe. Данные нанокомпозиты включают гетерограницу между широкозонным полупроводником с непрерывной плотностью состояний и наноструктурами, имеющими систему размерных уровней.

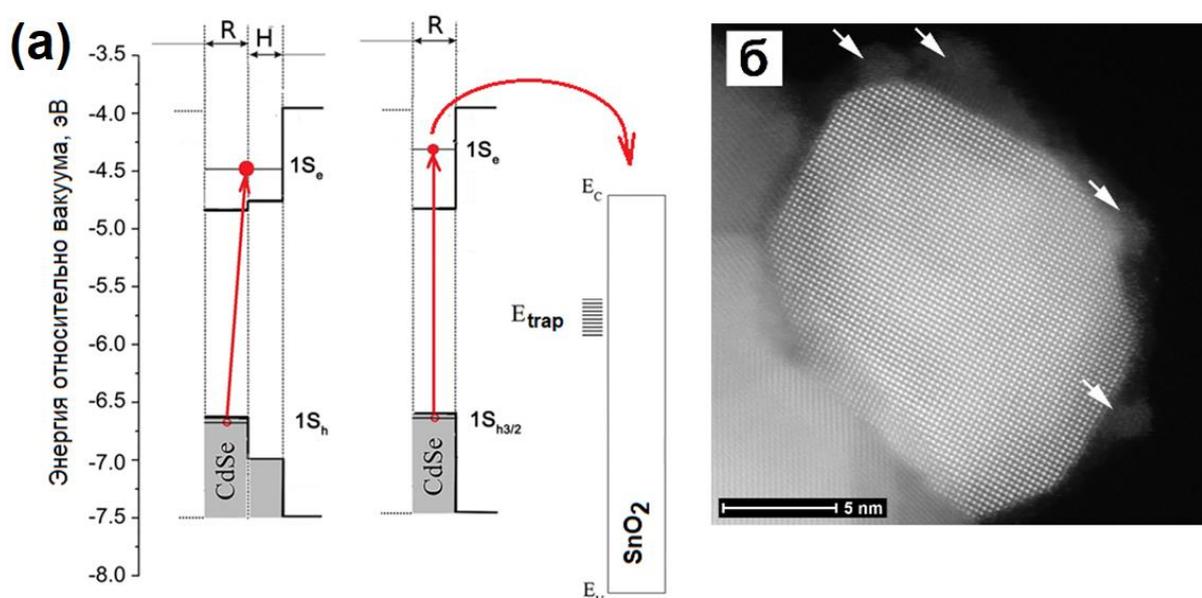


Рис.9. (а) Схематичная зонная диаграмма для нанокомпозитов SnO<sub>2</sub>@CdSe и SnO<sub>2</sub>@CdSe/CdS. Показано положение размерных уровней для наночастиц и наноструктур ядро-оболочка с радиусом ядра R и толщиной оболочки H и краев зоны проводимости и валентной зоны для оксидной матрицы. (б) Изображение HAADF-STEM зерна SnO<sub>2</sub> с прикрепленными наночастицами CdSe. Стрелками показаны наночастицы CdSe.

Эффективное разделение зарядов между наночастицами/наноструктурами и широкозонным оксидным полупроводником может быть достигнуто путем подбора энергетического положения дна зоны проводимости оксида и нижнего по энергии

электронного размерного уровня наночастиц. Фотовозбужденные электроны инжектируются в оксидную матрицу, в то время как дырки остаются захваченными в наночастице (рис.9(а)). Среди других широкозонных оксидов  $\text{SnO}_2$  имеет максимальное сродство к электрону, приводящее к максимальной эффективности инжекции электронов.

В качестве матрицы для сенсibilизации использован нанокристаллический диоксид олова, полученный при разных температурах отжига, что обеспечивало различный размер кристаллитов и степень структурного совершенства. Визуализация областей контакта наночастиц  $\text{CdSe}$  и зерен  $\text{SnO}_2$  методом HAADF-STEM и последующий анализ элементного состава методом EDX подтверждают непосредственное прикрепление наночастиц к зернам  $\text{SnO}_2$  и формирование гетероконтакта  $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$  (рис.9(б)).

Для анализа вклада наночастиц  $\text{CdSe}$  и  $\text{CdSe/CdS}$  в фотопроводимость наноконпозитов  $\text{SnO}_2@\text{CdSe}$  и  $\text{SnO}_2@\text{CdSe/CdS}$  были изучены спектральные зависимости фотоотклика. Спектры фотоотклика демонстрируют четкую корреляцию со спектрами поглощения, подтверждающую связь фотопроводимости с инжекцией фотовозбужденных электронов из наночастиц. Для исследования кинетических зависимостей фотопроводимости была применена методика регистрации транзиев проводимости при периодическом освещении.

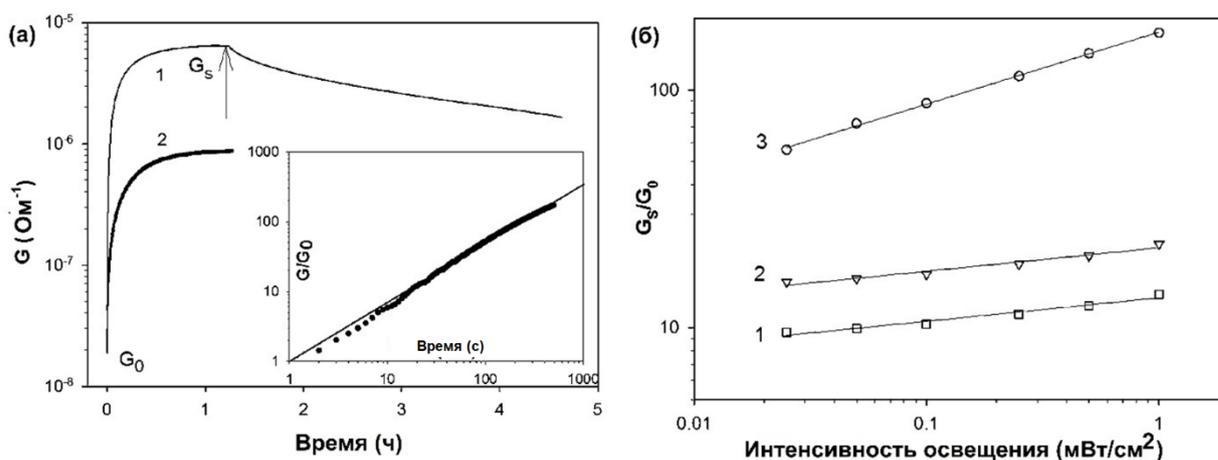


Рис. 10. (а) Кинетические зависимости фотопроводимости для наноконпозита  $\text{SnO}_2@\text{CdSe}$  при непрерывном (кривая 1) и импульсном (кривая 2) освещении. Импульсы освещения длительностью 1 с следовали с частотой 0,1 Гц. Стрелка указывает момент выключения освещения (кривая 1).  $G_0$  - начальная темновая проводимость,  $G_s$  - уровень насыщения фотопроводимости. На вставке: кинетическая зависимость фотопроводимости (кривая 1) в логарифмическом масштабе. (б) Зависимость относительного фотоотклика  $G_s/G_0$  от интенсивности освещения для наноконпозитов  $\text{SnO}_2@\text{CdSe}$  на основе матриц  $\text{SnO}_2$  с отжигом при температурах: 300 °С (1), 500 °С (2), 700 °С (3). Все образцы сенсibilизированы наночастицами  $\text{CdSe}$  размером 2,7 нм. Сплошные линии представляют аппроксимацию степенной функцией.

На рис. 10(а) показано долговременное поведение наноконпозита  $\text{SnO}_2@\text{CdSe}$  при подсветке. Освещение в течение 1 часа приводит к увеличению проводимости в 300 раз.

Фотоотклик и релаксация нанокompозита SnO<sub>2</sub>@CdSe - медленный процесс: фотопроводимость достигает уровня насыщения G<sub>s</sub> за время более одного часа, что свидетельствует о накоплении неравновесных носителей заряда в матрице SnO<sub>2</sub>. Аналогичное кинетическое поведение фотопроводимости было обнаружено при периодическом импульсном освещении. Переходные процессы фотоотклика подчиняются степенной зависимости

$$G(t) \sim G_0 \cdot t^n, \quad (4)$$

где  $t$  - время, а  $n$  - коэффициент варьируется от 0.5 до 0.85 для композитов с разной температурой отжига матрицы.

Влияние интенсивности освещения на амплитуду фотопроводимости G<sub>s</sub> (Рис. 10б) исследовалось на композитах с различным структурным совершенством матрицы, определяемым температурой отжига. Зависимости фотоотклика от интенсивности освещения следуют степенной зависимости

$$G(I) \sim G_0 \cdot I^m \quad (5)$$

где  $I$  – интенсивность освещения, а  $m$  – показатель степени. Это указывает на перенос заряда в неупорядоченной среде и согласуется с результатами анализа кинетических зависимостей фотоотклика. Величина фотоотклика существенно возрастает с увеличением температуры отжига матрицы. Такой результат согласуется с влиянием структурных дефектов матрицы на величину фотопроводимости при транспорте зарядов в неупорядоченном полупроводнике. Полученные нанокompозиты показали высокую временную стабильность фотоотклика при периодическом переключении освещения. Амплитуда фотоотклика и базовая линия стабильны в течение 10<sup>4</sup> циклов переключения. В то же время, матрица SnO<sub>2</sub> представляет собой сильно разупорядоченный полупроводник со случайной сеткой межзеренных барьеров, что было показано анализом полевых зависимостей проводимости. Это коррелирует с длительными процессами фотоотклика и релаксации, а также степенными законами (4) и (5). Концентрацию структурных дефектов, действующих как ловушки фотовозбужденных зарядов, следует рассматривать как основной фактор, влияющий на величину фотопроводимости.

**Пятый раздел** посвящен формированию в коллоидных системах, кристаллической структуре и оптическим свойствам гибридных атомно-тонких наноструктур [Cd<sub>n+1</sub>E<sub>n</sub>L<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>, где E = S, Se или Te, L –олеат ион OA, n = 2-4 – число монослоев, с протяженными латеральными размерами до 700 нм, а также наноструктурам твердого раствора в системе CdS-CdSe, отвечающим составу [Cd<sub>4</sub>{S<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub>}]<sub>3</sub>OA<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>. Рассмотренные наноструктуры являются производными халькогенидов кадмия, структурно представляя атомно-тонкие слои заданной толщины, перпендикулярные направлению [001] структуры цинковой

обманки, терминированные на базальных плоскостях, оканчивающихся плоскостями атомов кадмия, органическими лигандами для сохранения электронейтральности.

Формирование атомно-тонких наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_\infty$  следовало двумерному режиму роста в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота. Двумерный режим роста наноструктур промотировался низкой концентраций олеиновой кислоты  $[Cd]:[OA]=2:1$  и низкой концентрацией прекурсора халькогена  $[Cd]:[E]=5:1$ . Параметром синтеза, определяющим толщину наноструктур, являлась температура роста. Наноструктуры формировались популяциями строго фиксированной толщины с прецизионной точностью 1 монослой в диапазоне 0.6-1.2 нм (2-4 монослоя).

Установлены температурные интервалы формирования популяций наноструктур заданной толщины, составившие для  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_\infty$  110-120°C для  $n=2$ , 180-240°C для  $n=3$  (рис.11(а)). Для получения высококачественных структур использован подход, заключающийся в использовании двухступенчатой схемы с разными температурами инжекции  $T_i$  анионного прекурсора, определяющей зародышеобразование, и температуры роста наноструктур  $T_g$ , контролирующей структурное совершенство. Образование чистой предельно-тонкой популяции достигнуто понижением температуры  $T_i$ .

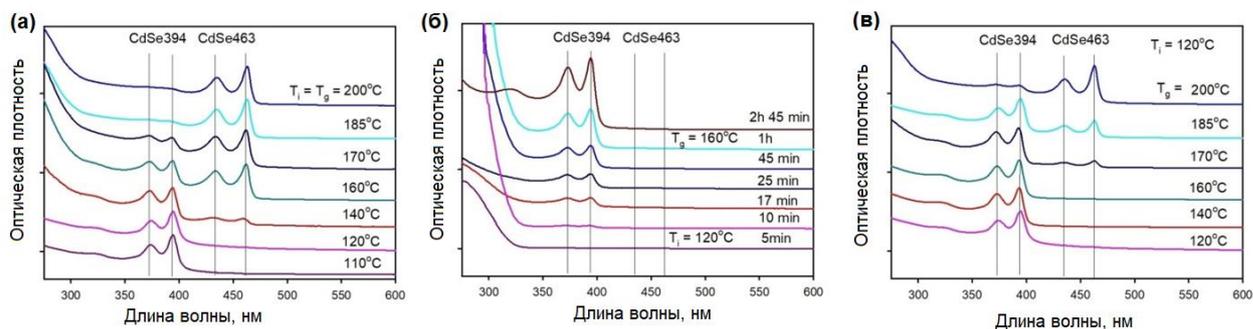


Рис. 11. (а) Влияние температуры на спектры поглощения наноструктур  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_\infty$ , снятые после 1 ч роста с различной  $T_i = T_g$ . (б) Эволюция спектров поглощения наноструктур на основе CdSe, синтезированных при параметрах роста  $T_i = 120^\circ C$  и  $T_g = 160^\circ C$ , зарегистрированных в разное время синтеза. (в) Влияние температуры  $T_g$  на спектры поглощения при фиксированном  $T_i = 120^\circ C$ .

Анализ спектров поглощения с течением времени роста (рис.11(б)) подтвердил исключительный рост предельно тонкой популяции. Использование двухступенчатой схемы позволило расширить температурный диапазон роста наноструктур с  $n=2$  до  $160^\circ C$  (рис.11(в)). Показано, что одной из ключевых особенностей в росте атомно-тонкой популяции CdSe394 при подавлении роста базальных граней является присутствие следов воды в реакционной смеси. В случае гидратированного прекурсора наблюдалось замедление роста граней в направлении  $[100]$ , равно как подавлялся поперечный рост в направлении  $[001]$ , отвечающий кадмиевым базальным плоскостям. Частично дегидратированный ацетат кадмия ускорял рост направления  $[100]$  и приводил к

прямоугольной форме наноструктур и формированию следующей по толщине популяции.

Для получения наноструктур твердого раствора контролируемого состава  $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_\infty$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , с толщиной 3.5 ML (0.9 нм) и латеральными размерами до 150 нм предложен подход с использованием бинарного прекурсора халькогенов, содержащего одновременно серу и селен. Для достижения баланса реакционной способности бинарного прекурсора использован смешанный раствор элементных халькогенов в октадеcene. Для получения атомно-тонких наноструктур с протяженными латеральными размерами до 700 нм разработан метод роста на затравочных наноструктурах при низком уровне пересыщения. Концентрация затравочных наноструктур составила  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , скорость добавления анионного прекурсора  $3 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/мин}$ , концентрация катионного прекурсора 0.05 М.

Для всех изученных составов наноструктуры  $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_\infty$  имели двумерную морфологию. Изображения ПЭМ наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_\infty$  с  $n=2$  (CdTe430) и  $n=3$  (CdTe500) демонстрируют (рис.12(а,б)) плоские листы с формой, близкой к квадратной с латеральными размерами от 100 до 500 нм, причем листы четко огранены и имеют плоские грани под углом  $90^\circ$  и  $135^\circ$ . Такая огранка соответствует неполярным катион-анионным граням (110) структуры цинковой обманки с незначительным вкладом высокоэнергетических полярных катионных плоскостей (100). Для наноструктур  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_\infty$  также наблюдалась двумерная морфология, однако в этом случае нанолиты имели форму свертков, на изображении ПЭМ видны пары боковых стенок (рис.12(в)).

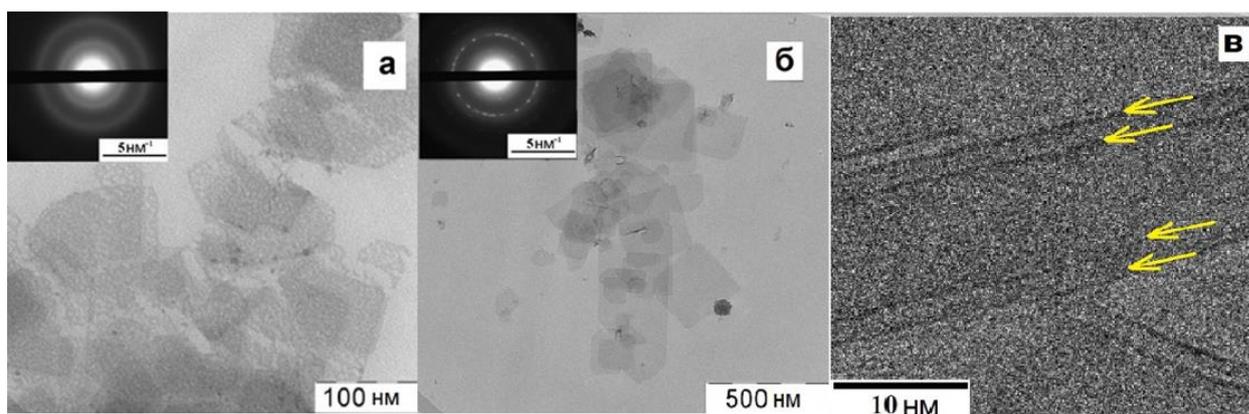


Рис.12. Типичные обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_\infty$  с  $n=2$  (популяция CdTe430, а) и  $n=3$  (CdTe500, б) и  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_\infty$  с  $n=2$  (популяция CdSe394, в). На вставках: изображения электронной дифракции.

Кристаллическая природа наноструктур была подтверждена комбинацией методов электронной и рентгеновской дифракции и HRTEM. Анализ методом SAED (рис.13) на примере наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_\infty$  демонстрирует точечную картину дифракции,

указывающую на монокристалльный характер наноструктур (атомно-тонкие кристаллы). Набор точечных отражений с симметрией 4-го порядка, полученных при нормальном направлении на единичный квадратный лист (рис.13 а,б), соответствует структурному типу цинковой обманки с осью зоны  $[001]$ . Направления  $\{110\}$  перпендикулярны стороне наноструктуры, оси  $\{100\}$  направлены по диагоналям квадрата. Отражения с симметрией 2-го порядка в направлении, лежащем в плоскости листа, со стопок из листов (рис.13 в,г), отвечают направлению  $[001]$ , перпендикулярному плоскости листа.

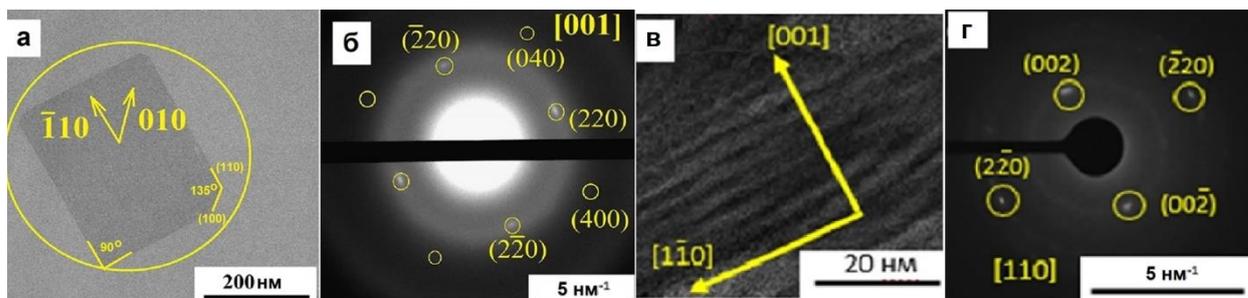


Рис.13. ПЭМ изображения и соответствующие дифрактограммы наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nO_2]_\infty$  популяции CdTe500 для единичного плоского листа при нормальном направлении (а, б) и стопок из плоских листов CdTe500 при направлении сбоку (в, г).

Анализ кристаллической структуры методом рентгеновской дифракции показал для наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nO_2]_\infty$  на примере популяции CdTe500 (Рис.14(а)) серии широких отражений  $(111)$ ,  $(311)$  и  $(331)$ , отвечающих наклонным к плоскости листа направлениям, и узких  $(220)$  и  $(400)$  отражений, относящихся к направлениям, лежащим в плоскости листа. Отражение  $(220)$  расщеплено на узкую  $(220)$  и широкую  $(202)$  части, что связано с неэквивалентностью  $[220]$  и  $[202]$  направлений, лежащих в плоскости листа и под наклоном к ней. Подобная ситуация наблюдается и для отражения  $(400)$ . Появление отражения  $(110)$ , свидетельствует о тетрагональном искажении, связанном с электростатическим расталкиванием одноименно заряженных базальных плоскостей наноструктуры и эффектом лиганда. Это позволяет приписать кристаллографическую ориентацию листа наноструктуры (вставка к Рис.14(а)) с направлением нормали  $[001]$  и направлениям  $[110]$  и  $[100]$  лежащими в плоскости листа.

Подобная картина рентгеновской дифракции наблюдалась и для наноструктур  $[Cd_{n+1}Se_nO_2]_\infty$  (рис. 14б). Неэквивалентность направлений в плоскости листа и наклонных к ней для сильно анизотропных атомно-тонких наноструктур приводит к расщеплению не только отражения  $(220)$ , но также и отражения  $(110)$  на узкое  $(110)$  и широкое  $(101)$  отражения. Параметры решетки составили  $a = 0.6210(4)$  нм и  $c = 0.742(1)$  нм, что больше, чем параметр для CdSe со структурой цинковой обманки  $a = 0.6077$  нм (ICDD №19-191). Кроме того, узкое отражение  $(220)$  дополнительно расщепляется, что указывает на ромбоэдрическое искажение базисной плоскости листа. Природа такого

искажения может быть приписана сворачиванию листа вдоль направления  $[110]$ , приводящего к неэквивалентности направлений вдоль оси сворачивания и перпендикулярно ей.

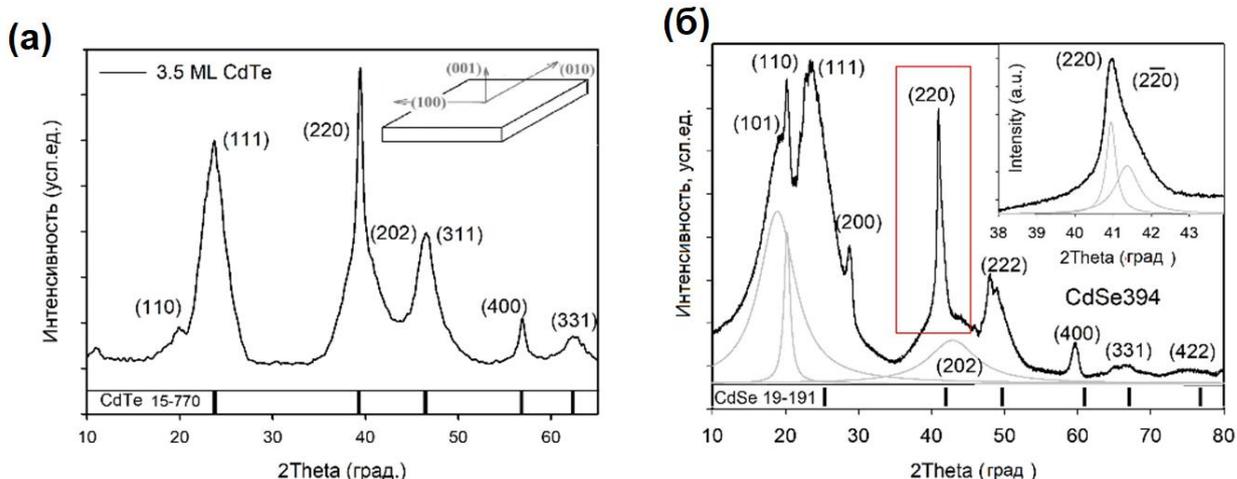


Рис.14. Дифрактограммы наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nO_2]_{\infty}$  популяции CdTe500 (а) и  $[Cd_{n+1}Se_nO_2]_{\infty}$  популяции CdSe394 (б). На вставке к (а): схема кристаллографической ориентации листа наноструктуры. На вставке к (б): увеличенное изображение отражения (220).

Оптические свойства атомно-тонких наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nO_2]_{\infty}$  изучены методами спектроскопии поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции. В спектрах поглощения (рис. 15 (а)) в видимой области проявляются узкие (ширина 6-10 нм) полосы поглощения, соответствующие переходам из подзон валентных легких и тяжелых дырок в зону проводимости, обозначенные как  $E_0(lh-e)$  и  $E_0(hh-e)$ , соответственно, а также слабо выраженная полоса  $E_0(so-e)$ . Полосы  $E_0(lh-e)$ ,  $E_0(hh-e)$  и  $E_0(so-e)$  в видимой области должны быть отнесены к серии экситонов  $E_0$  в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна и соответствуют краю фундаментального поглощения.

В УФ-области (рис. 15 (а)) были обнаружены неожиданно немонотонные спектры с ярко выраженными и интенсивными полосами поглощения, в отличие от бесструктурных спектров, характерных для сферических наночастиц халькогенидов кадмия. Наблюдаемая тонкая структура была различной для наноструктур разных представителей халькогенидов кадмия: для наноструктур CdTe500 три полосы поглощения, для наноструктур CdSe463 - один максимум, для наноструктур CdS380 - два максимума. Спектральное положение обнаруженных полос тонкой структуры в УФ-области чувствительно к толщине наноструктур, что иллюстрирует рис. 15 (б). Тонкая структура УФ полос поглощения подтверждается методом спектроскопии возбуждения фотолюминесценции, как показано пунктирными линиями на рис. 15 (б). В тоже время рассмотренные выше особенности УФ поглощения атомно-тонких популяций наноструктур искажались при переходе к более толстым популяциям CdSe512 и CdSe550

с толщиной более 1 нм, что может быть результатом нарушения двумерного поведения экситонов при увеличении толщины и уменьшения латеральных размеров.

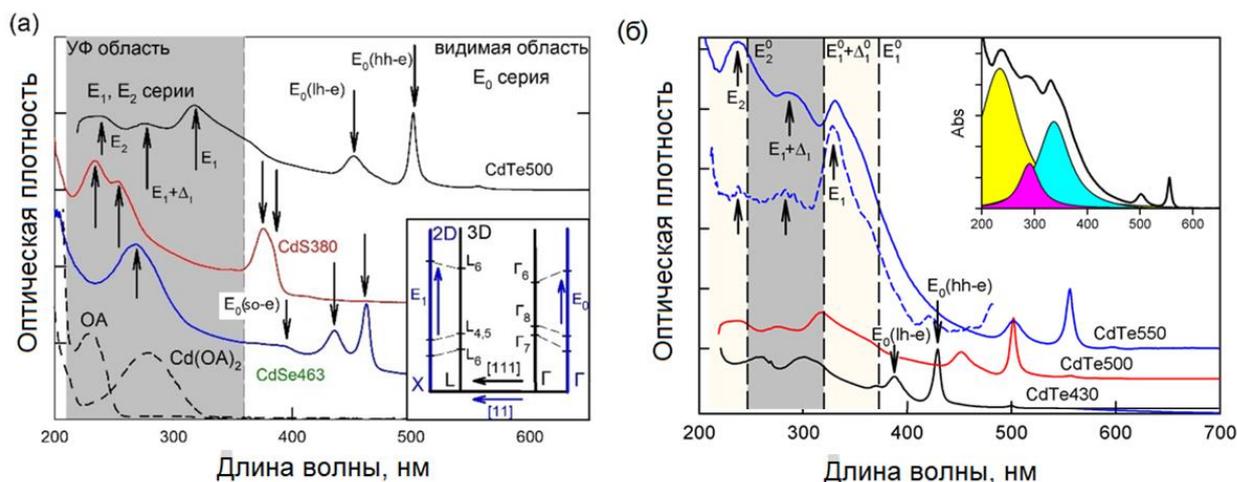


Рис.15. (а) Типичные спектры поглощения наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nOAs]_{\infty}$  на основе популяций CdTe500, CdS380 и CdSe463. Спектральные положения экситонных полос указаны стрелками (стрелка вниз –  $E_0$  серия, стрелка вверх –  $E_1, E_2$  серия). Вставка: схематическая зонная диаграмма, показывающая соответствие между экситонными переходами в точках L и  $\Gamma$  зоны Бриллюэна в массивных образцах и в точках X и  $\Gamma$  зоны Бриллюэна для 2D наноструктур. (б) Спектры поглощения (сплошные линии) и возбуждения фотолюминесценции (штриховые линии) наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nOAs]_{\infty}$  на основе популяций CdTe разной толщины. Пунктирными вертикальными линиями выделены положения переходов  $E_1^0, E_1^0 + \Delta_1^0$  и  $E_2^0$  для объемного CdTe. Для ясности спектры смещены вдоль оси поглощения. На вставке: спектр поглощения наноструктур на основе популяции CdTe550. Показана аппроксимация тонкой структуры УФ поглощения тремя полосами с профилями Лоренца.

На рис. 16(а) построена зависимость энергии  $E_i$  наблюдаемых экситонных переходов как функции обратного квадрата толщины  $1/d^2$  для наноструктур на основе разных популяций CdSe и CdTe. Наблюдаемая линейная зависимость  $E_i$  от  $1/d^2$ , что подтверждает размерный эффект для всех экситонных серий. Для УФ-полос зависимость размерного сдвига от толщины слабее, чем для серии экситонов  $E_0$ ; это указывает на большую эффективную массу носителей заряда для данных подзон.

Наблюдаемая тонкая структура УФ поглощения идентифицирована с оптическими переходами на границе зоны Бриллюэна. Для объемных монокристаллов халькогенидов кадмия со структурой цинковой обманки эти высокоэнергетические переходы происходят в точке L (переходы  $E_1^0$  и  $E_1^0 + \Delta_1^0$ ) и точке X (переход  $E_2^0$ ) трехмерной зоны Бриллюэна. В случае атомно-тонких наноструктур с двумерными электронными свойствами 3-х мерная зона Бриллюэна трансформируется в свою 2D проекцию: точка X становится точкой M в углу квадрата, а точка L (которой не существует в 2D зоне Бриллюэна) проецируется на точку X в середине стороны квадрата. Чтобы получить дополнительные доказательства для приведенной интерпретации, было проведено моделирование спектра поглощения для

наноструктур популяции CdSe463 из первых принципов. Рассчитанные спектры поглощения для параллельной плоскости наноструктуры и перпендикулярной ей поляризации света (красные и черные пунктирные линии, соответственно), а также спектр поглощения, усредненный по поляризациям (сплошная черная линия) показаны на рис. 16б. Усредненный модельный спектр поглощения атомно-тонкой наноструктуры достаточно близок к экспериментальному спектру, в то же время отличается от модельного спектра для объемного монокристалла CdSe (точечная линия). Более детальное соответствие показывает расчет парциальных вкладов в модельный спектр от разных точек двумерной зоны Бриллюэна. Очевидно, что основной вклад в полосы  $E_1$  и  $E_2$  вносят соответственно X и M точки зоны Бриллюэна, а не точка  $\Gamma$ .

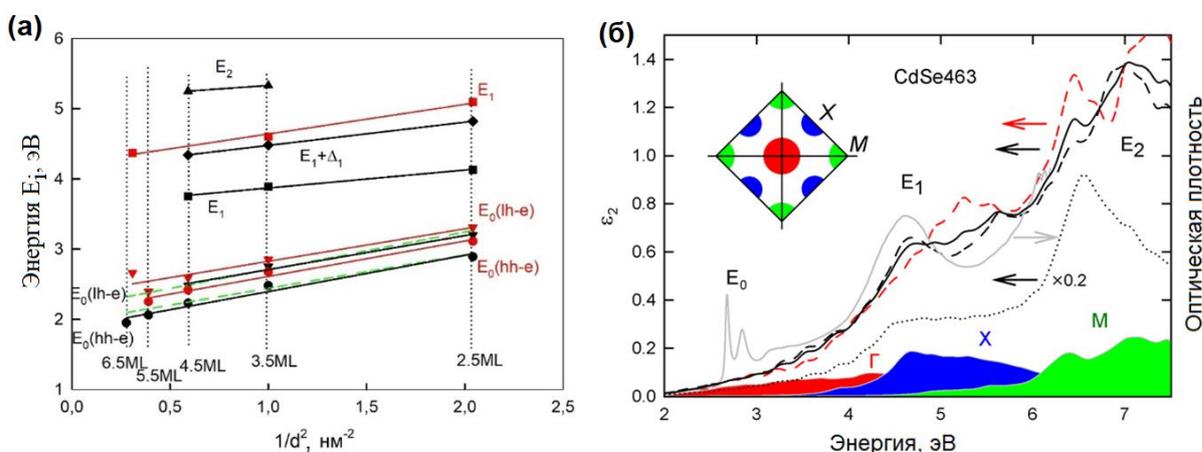


Рис.16. (а) Зависимость энергии экситонных переходов  $E_i$  от обратного квадрата толщины  $d$  для наноструктур на основе CdTe (черный цвет) и CdSe (красный цвет). Сплошные линии - линейная аппроксимация экспериментальных данных, пунктирные зеленые линии - энергия экситонов, предсказанная многозонной моделью эффективной массы. (б) Сравнение экспериментального (оптическая плотность, серая сплошная линия) и модельного ( $\epsilon_2$ , черная сплошная линия) спектров поглощения для наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Se}_n\text{O}A_2]_\infty$ . Пунктирные линии - модельные спектры поглощения света с параллельной (красная) и перпендикулярной поляризацией относительно плоскости наноструктуры. Точечная линия - модельный спектр для объемного монокристалла CdSe. На вставке: Двумерная проекция зоны Бриллюэна. Закрашенные области соответствуют области усреднения для расчета парциальных вкладов в модельный спектр.

Анализ оптических свойств наноструктур  $[\text{Cd}_4\{\text{S}_x\text{Se}_{(1-x)}\}_3\text{O}A_2]_\infty$  показал монотонный сдвиг спектрального положения экситонных полос в зависимости от состава, что соответствует изменению ширины запрещенной зоны при образовании твердого раствора. Обнаружено немонотонное поведение ряда оптических параметров (сильное увеличение стоксова сдвига и прохождение через максимум средней фоновой температуры и коэффициента электрон-фононного взаимодействия), что проявляется примерно при 40% содержания серы в твердом растворе. Эти особенности можно объяснить появлением локальных флуктуаций состава - областей с повышенным содержанием селена, приводящим к пространственному разнесению зон поглощения и

эмиссии фотонов, а также к разной энергии переходов в этих зонах.

**Шестой раздел** посвящен обмену лигандов, кристаллической структуре и оптическим свойствам гибридных атомно-тонких наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ , где E = Se или Te,  $n = 2 - 4$ , L - различные тиолаты, производные гексадекантиола HDT, тиогликолевой кислоты TGA и *N*-ацетил-*L*- или -*D*-цистеина AcCys.

Обмен лигандов в наноструктурах  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$  и  $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$  проходил на полярных кадмиевых базальных плоскостях (001), покрытых нативными олеат-ионами, являющимися лигандами X-типа. Более прочное связывание тиолата с поверхностными атомами кадмия позволило осуществить количественный обмен олеат-иона на лиганды X-типа, содержащие тиолатную группу. Реакция обмена следовала следующему уравнению:



где R – углеводородная цепь олеиновой кислоты и R' – тиолатная форма HDT, TGA или AcCys, n – число монослоев наноструктуры, E - Se или Te. В зависимости от типа используемого лиганда внешние стороны наноструктуры были покрыты длинноцепочечными углеводородными цепями в случае HDT, либо содержали карбоксильную группу в случае TGA и AcCys. В зависимости от гидрофильности/гидрофобности получаемой наноструктуры для обмена были подобраны реакционные среды с различной диэлектрической проницаемостью. В случае HDT обмен лигандов проводился в неполярном гексане. Полнота обмена лигандов подтверждена анализом методом FTIR, показавшем исчезновение полос  $1535$  и  $1410$   $cm^{-1}$ , отвечающих отрицательно-заряженной форме карбоксильной группы  $\nu(-COO^-)$  и полосы  $3006$   $cm^{-1}$ , отвечающей колебаниям группы (= C-H) и соответствующей только лиганду OA. Для обмена лиганда OA на TGA, формирующей гидрофильные наноструктуры, разработан подход к обмену лигандов методом межфазного переноса. Перенос осуществлялся между неполярной фазой (гексан), содержащей гидрофобные наноструктуры  $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ , и полярной фазой (метилформамид NMF), имеющей высокую диэлектрическую проницаемость и содержащую лиганд TGA. Анализ полноты обмена методом FTIR показал появление полосы нейтральной формы карбоксильной группы  $\nu(-COOH)$   $1715$   $cm^{-1}$  и одновременное полное исчезновение полос  $\nu(-COO^-)$   $1535$  и  $1410$   $cm^{-1}$  и C-H колебаний углеводородного радикала  $2855$  и  $2926$   $cm^{-1}$ . Обмен лигандов для получения хиральных наноструктур  $[Cd_{n+1}Se_n(L-AcCys)_2]_{\infty}$  и  $[Cd_{n+1}Se_n(D-AcCys)_2]_{\infty}$  проведен в среде тетрагидрофурана с умеренной диэлектрической проницаемостью, в котором растворялись как исходные наноструктуры  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$  и используемый лиганд AcCys, так и частично растворялись наноструктуры покрытые AcCys. Анализ полноты обмена методом FTIR показал появление полосы  $\nu(-COOH)$   $1715$   $cm^{-1}$  и полос амидной группы I

(C=O) и II (N-H) 1630 и 1560  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, а также полное исчезновение полос  $\nu(-\text{COO}^-)$  1535 и 1410  $\text{cm}^{-1}$  и C-H колебаний 2855 и 2926  $\text{cm}^{-1}$ .

Полнота обмена лигандов подтверждена также методом STEM-EDX на единичных наноструктурах, показавшим равномерное распределение всех элементов по свернутой наноструктуре, что подтверждает однородное покрытие базальных плоскостей тиолатным лигандом. Установлены атомные отношения  $[\text{Cd}]:[\text{Te}]:[\text{S}] = 2.1:1.3:1$  для  $[\text{Cd}_4\text{Te}_3\text{HDT}_2]_\infty$  и  $[\text{Cd}]:[\text{Se}]:[\text{S}] = 1.5:1.1:1.0$  для  $[\text{Cd}_3\text{Se}_2\text{AcCys}_2]_\infty$ , практически совпадающие с целочисленными коэффициентами в приведенных формулах.

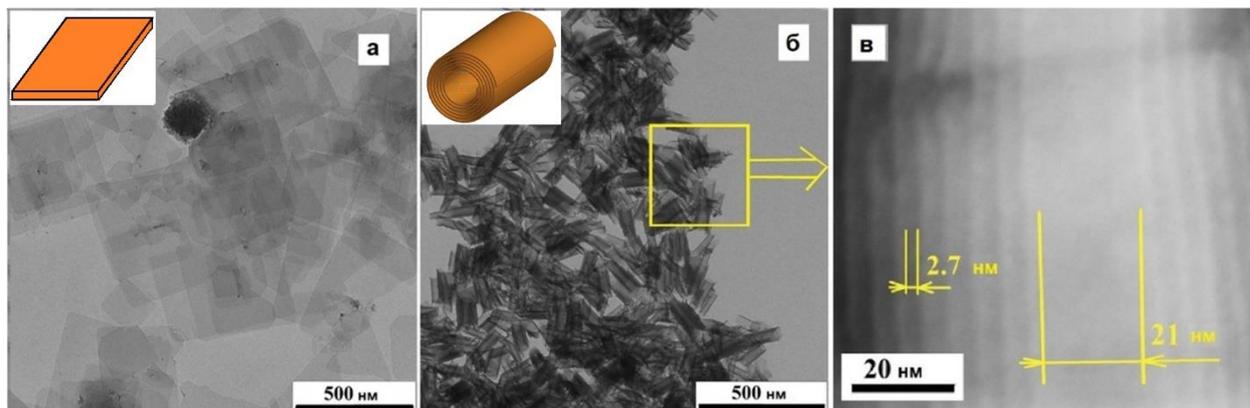


Рис. 17. Трансформация формы наноструктур  $[\text{Cd}_4\text{Te}_3\text{L}_2]_\infty$  при обмене лиганда ОА на HDT. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения (а) исходных наноструктур  $[\text{Cd}_4\text{Te}_3\text{OA}_2]_\infty$  и (б) наноструктур  $[\text{Cd}_4\text{Te}_3\text{HDT}_2]_\infty$  после обмена лиганда. (в) Увеличенное изображение STEM-НАADF одиночной свернутой наноструктуры  $[\text{Cd}_4\text{Te}_3\text{HDT}_2]_\infty$ . Показаны межстеночное расстояние и внутренний диаметр наноструктуры.

Обмен лигандов в наноструктурах  $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{L}_2]_\infty$  имел неожиданно сильное влияние на их пространственную форму, что заключалось в качественном изменении морфологии при замене лигандов. Был обнаружен новый эффект спонтанного сворачивания, заключающийся в образовании свернутых многостенных наноструктур при обмене лигандов. Наиболее ярко этот эффект проявлялся в наноструктурах  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n\text{L}_2]_\infty$ . Плоские листы  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n\text{OA}_2]_\infty$ , трансформируясь при присоединении тиола в наноструктуры  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n\text{HDT}_2]_\infty$ , однородно сворачиваются (рис.17 (а, б)). Изображение НАADF-STEM одиночной многостенной свернутой наноструктуры показано на рис. 17 (в), причем кратность сворачивания достигает 8 раз. Более светлые области, отвечающие слоям атомно-тонкого полупроводника, чередуются с темными областями, заполненными углеводородными хвостами лиганда. Наноструктуры  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n\text{TGA}_2]_\infty$  с лигандом TGA также формировали свернутые структуры, что указывает на общий характер спонтанного сворачивания наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n\text{L}_2]_\infty$  в случае тиолатных лигандов. В отличие от наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n\text{L}_2]_\infty$ , имеющих плоскую форму для лиганда ОА и свернутую для тиолатных лигандов, атомно-тонкие наноструктуры  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Se}_n\text{L}_2]_\infty$  с толщиной менее 1 нм

демонстрировали свернутую форму для всех изученных лигандов, за исключением случая  $n=3$  и  $L=TGA$  или  $AcCys$ , для которого происходил обратный эффект разворачивания – свернутые наноструктуры  $[Cd_4Se_3OA_2]_\infty$  трансформировались в плоские при присоединении TGA или HDT. Более толстые популяции CdSe512 и CdSe550 толщиной более 3.5 ML были плоскими во всех случаях из-за большей жесткости в силу большей толщины полупроводникового ядра.

Детальное исследование формы наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_\infty$  методом STEM-NAADF (рис.18) показало высокую однородность формы свернутых многостенных наноструктур, а также толщин слоев полупроводника и промежутков между слоями. В то же время обнаружен изгиб стенок наноструктуры наружу от центральной оси вблизи края, как показано на вставках к рис. 18 (а). Обращает на себя внимание факт, что эта особенность формы не наблюдается для свернутых наноструктур  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_\infty$  и  $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_\infty$ , которые имеют цилиндрическую форму. Изгиб краев наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_\infty$  с тиолатными лигандами указывает на деформацию сжатия, что будет обсуждаться далее.

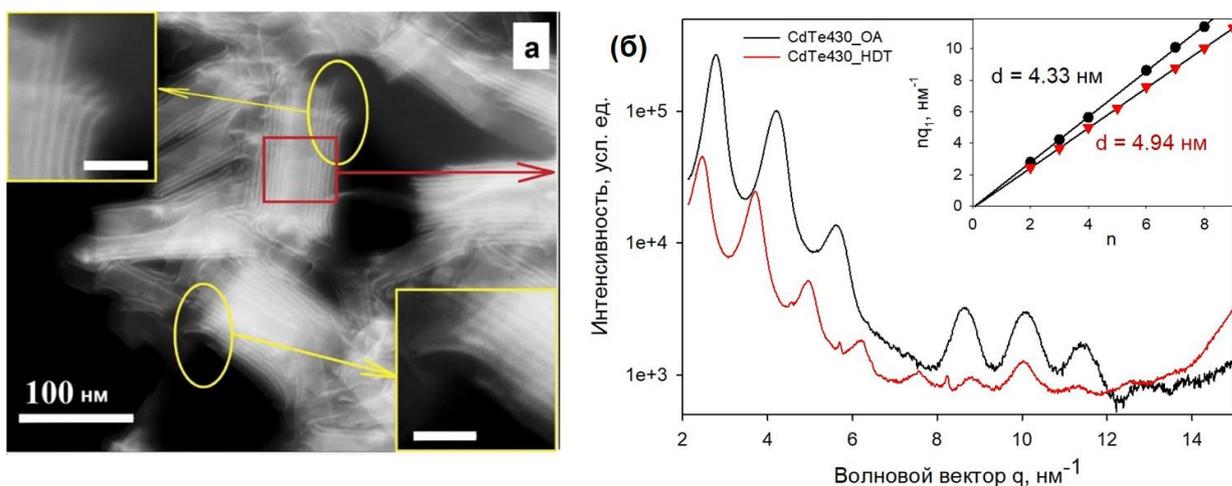


Рис. 18. (а) Изображения STEM-NAADF ансамбля свернутых наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_\infty$  популяции CdTe500. На вставках к (а) - увеличенный вид участков вблизи концов наноструктуры. Шкала на вставках 20 нм. (б) Периодические отражения в картине малоугловой дифракции, представленные как функция волнового вектора для наноструктур  $[Cd_3Te_2L_2]_\infty$  атомно-тонкой популяции CdTe430 с лигандом олеиновой кислоты (черная линия) и HDT (красная линия). На вставке: зависимость длины волнового вектора от номера отражения.

Формирование многостенных свернутых наноструктур с периодичностью в радиальном направлении подтверждается выраженными периодическими отражениями в картинах малоугловой рентгеновской дифракции. На рис. 18(б) показаны результаты малоугловой дифракции для наноструктур  $[Cd_3Te_2L_2]_\infty$  атомно-тонкой популяции CdTe430 с лигандом олеиновой кислоты (черная линия) и HDT (красная линия).

Периодические отражения для образца с лигандом олеиновой кислоты возникают из-за укладки плоских листов в стопки. Аналогичная периодическая картина с числом отражений до 9 сохранялась для свернутых наноструктур после замены олеиновой кислоты на лиганд НДТ. Величина периода увеличивалась с 4.33 нм для образца  $[\text{Cd}_3\text{Te}_2\text{OA}_2]_\infty$  до 4.94 нм для  $[\text{Cd}_3\text{Te}_2\text{HDT}_2]_\infty$ . Такое увеличение следует отнести к величине промежутка, заполненного углеводородными цепями лиганда. Несмотря на то, что олеиновая кислота имеет углеводородную цепь из 17 атомов углерода, тогда как гексадекантиол – только из 16, углеводородная цепь НДТ насыщенная. В этом случае возможна плотная упаковка цепей в самособранный монослой, распирающий стенки. Меньшая длина периода в случае ненасыщенных цепей ОА указывает на большую конформационную свободу для ненасыщенной цепи при заполнении межстеночного пространства.

*Таблица 3. Внутренний диаметр D и кристаллографическое направление сворачивания для наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{L}_2]_\infty$  различной толщины с различными лигандами. Толщина ядра  $\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n$  – толщина наноструктуры с нативным лигандом ОА, общая толщина – толщина после присоединения тиолатного лиганда.*

	Толщина ядра $\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n$ , ML	Общая толщина наноструктуры, ML	Головная группа лиганда	Направление сворачивания	D, нм
CdTe430OA	2.5	2.5	-COO <sup>-</sup>	-	плоские
CdTe430HDT	2.5	3.5	-S <sup>-</sup>	[110]	13.0±0.5
CdTe500OA	3.5	3.5	-COO <sup>-</sup>	-	плоские
CdTe500HDT	3.5	4.5	-S <sup>-</sup>	[110]	21.2±1.0
CdSe394OA	2.5	2.5	-COO <sup>-</sup>	[110]	10.3±0.6
CdSe394TGA	2.5	3.5	-S <sup>-</sup>	[110]	23.0±1.0
CdSe394AcCys	2.5	3.5	-S <sup>-</sup>	[100]	31.3±2.0
CdSe463OA	3.5	3.5	-COO <sup>-</sup>	[110]	25.0±2.0
CdSe463TGA	3.5	4.5	-S <sup>-</sup>	-	плоские
CdSe463AcCys	3.5	4.5	-S <sup>-</sup>	-	плоские

В качестве параметра, характеризующего свернутую наноструктуру, был выбран внутренний диаметр. Внутренний диаметр свернутых наноструктур зависел от типа головной группы лиганда (тиолаты или карбоксилаты), но был близок для наноструктур серии тиолатных лигандов НДТ, TGA или AcCys. В то же время внутренний диаметр свернутых наноструктур оказался чувствительным к толщине наноструктур, что было показано для всех систем. Например, при увеличении толщины наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n\text{HDT}_2]_\infty$  на один монослой внутренний диаметр увеличивался с 13 нм для  $[\text{Cd}_3\text{Te}_2\text{HDT}_2]_\infty$  до 21 нм для  $[\text{Cd}_4\text{TeHDT}_2]_\infty$ , т.е. практически в два раза. Важно отметить,

что присоединение тиолатного лиганда изменяет толщину наноструктуры за счет покрытия базальных граней монослоями атомов серы, т.е. увеличивает ровно на один монослой. Значения внутреннего диаметра для всех наноструктур суммированы в табл.3.

Анализ кристаллической структуры свернутых наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$  методами ПЭМВР и SAED подтвердил сохранение структуры искаженной цинковой обманки и монокристаллический характер наноструктур. Картины SAED (рис.19(a)) говорят о направлении оси сворачивания  $[110]$  для всех свернутых наноструктур, за исключением  $[Cd_3Se_2AcCys_2]_\infty$ , в случае которых направление сворачивания изменялось на  $[100]$ , что может быть приписано бидентатной координации лиганда AcCys, отличной от мостиковой координации остальных лигандов.

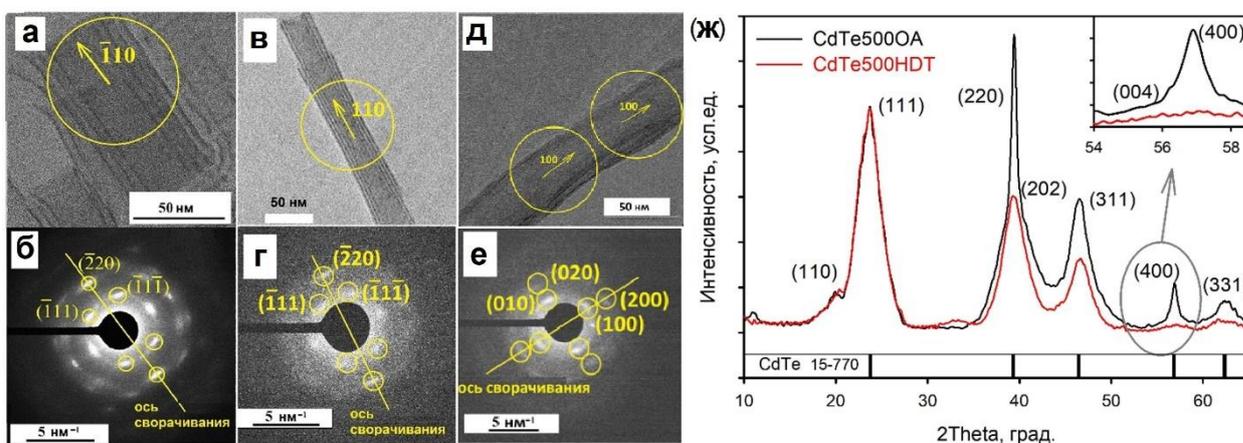


Рис. 19. Изображения ПЭМ и соответствующие картины SAED для наноструктур  $[Cd_4Te_3HDT_2]_\infty$  (а, б),  $[Cd_3Se_2OA_2]_\infty$  (в, г) и  $[Cd_3Se_2AcCys_2]_\infty$  (д, е). (ж) Дифрактограммы наноструктур  $[Cd_4Te_3L_2]_\infty$  популяции CdTe500 с лигандом OA (черная линия) и лигандом HDT (красная линия). На вставке: увеличенный участок отражения (400).

Анализ методом рентгеновской дифракции показал значительное искажение кристаллической структуры при обмене лиганда OA на тиолатные лиганды в атомно-тонких наноструктурах  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$ , как показано на рис.19(б) на примере  $[Cd_4Te_3L_2]_\infty$ . После обмена лиганда  $2\Theta$  положение отражений покрытого HDT образца несколько смещается в сторону больших углов, указывая на деформацию сжатия. Практически не изменялась интенсивность и уширение отражений (111) и (311), соответствующих наклонным к плоскости листа направлениям, в то время как для отражений, отвечающих плоскости листа, наблюдалось отчетливое изменение: узкие компоненты (220) и (400) полностью исчезали, а широкие компоненты (202) и (004) наклонных направлений оставались неизменными. Такое поведение нужно связать со сворачиванием листа наноструктуры: при сворачивании будет нарушаться трансляционная симметрия вдоль направлений  $[220]$  и  $[400]$ , лежащих в плоскости листа.

Параметры  $a$  и  $c$  тетрагонально искаженной цинковой обманки для

рассматриваемых наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$  суммированы в табл. 4. Анализ данных показывает, что параметры решетки для всех наноструктур отличаются от соответствующих величин для объемных полупроводников. Для всех рассматриваемых наноструктур имеется общая тенденция - тиолатные лиганды вызывают сжатие решетки, что сопровождается сворачиванием листа, в то время как карбоксилатные – растяжение, также в ряде случаев сопровождающееся сворачиванием.

Таблица 4. Параметры  $a$  и  $c$  тетрагонально искаженной структуры цинковой обманки для наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$ . Для сравнения, параметр  $a$  цинковой обманки для объемных  $CdSe$  и  $CdTe$  составляет 6.077 и 6.481 Å, соответственно.

	CdTe430 OA	CdTe430 TGA	CdTe500 OA	CdTe500 TGA	CdSe396 OA	CdSe396 TGA	CdSe396 AcCys	CdSe463 OA	CdSe463 TGA
$a$ , Å	6.50	6.43(6)	6.49(4)	6.45(6)	6.210(4)	6.01(2)	6.04(5)	6.193(3)	6.02(8)
$c$ , Å	-	6.8(4)	6.8(3)	6.7(3)	7.42(1)	7.09(7)	7.10(2)	7.40(3)	7.11(4)

Анализ взаимосвязи кристаллической структуры, состава, толщин и морфологии атомно-тонких наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$  позволяет предложить следующую модель спонтанного сворачивания. Изменение параметра кристаллической решетки в плоскости листа наноструктуры ясно указывает на деформацию, индуцированную лигандами на базальных катионных плоскостях наноструктуры. Возникающие при этом напряжения на границе полупроводник-лиганд приводят к механической нестабильности плоских наноструктур. В свою очередь, деформация вызывается несоответствием доступного размера на базальной плоскости наноструктуры и размера головной группы лиганда. Для плоских наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_\infty$  деформации нет, на что указывает практически полное совпадение параметра  $a$  наноструктуры с данными для объемного  $CdTe$ . Наблюдаемая деформация сжатия при замене нативной карбоксильной группы на тиолатную индуцируется меньшим размером тиолатной группы по сравнению с доступной площадью на базальной кадмиевой (001) плоскости наноструктур исходя из параметра структуры цинковой обманки объемного  $CdTe$ . В случае наноструктур  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_\infty$ , наоборот, наблюдается деформация растяжения, которую можно отнести к превышению размера необходимого посадочного места лиганда олеиновой кислоты по сравнению с доступной площадью на базальной кадмиевой (001) плоскости. Замена лиганда OA на тиолатные лиганды для  $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_\infty$  ведет к деформации сжатия по указанной выше причине уменьшения размера головной группы. Таким образом, наноструктуры  $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_\infty$  свернутые, за исключением популяции с толщиной 3.5 ML с тиолатными лигандами, в случае которых большая толщина приводит к плоской

морфологии. Соотношение между деформацией, типом лиганда и толщиной может быть суммировано, как показано на рис.20(а).

Используя в качестве аппроксимации для радиуса сворачивания  $R$  уравнение Тимошенко для тонкого бислоя с деформацией несоответствия на гетерогранице:

$$1/R = \frac{6Y_1|\varepsilon_m|h_1}{Y_2h^2} \frac{1+\beta}{1+4\alpha\beta+6\alpha\beta^2+4\alpha\beta^3+\alpha^2\beta^4}, \quad (7)$$

где  $\alpha=Y_1/Y_2$ ,  $Y_1$  и  $Y_2$  – модули Юнга слоев,  $|\varepsilon_m|$  – модуль деформации несоответствия на гетерогранице,  $h_1$  и  $h_2$  – толщины слоев 1 и 2,  $h=h_1+h_2$  – общая толщина бислоя,  $\beta=h_1/h_2$ , и переходя к деформации на границе лиганд/полупроводник в пределе бесконечно тонкого слоя 2 (монослой лиганда), можно получить:

$$1/R = \frac{6|\varepsilon_m|h_1}{h^2} \frac{1}{(1+\beta)}, \quad (8)$$

где,  $|\varepsilon_m|$  – модуль деформации несоответствия на границе лиганд/полупроводник,  $h_1$  – толщина ядра полупроводника,  $h$  – толщина наноструктуры.

Исходя из соотношения (8), экспериментально наблюдаемый диаметр сворачивания  $D$  может быть переписан как

$$D = \alpha \cdot h / |\varepsilon_m| \quad (9),$$

где  $\alpha$  - коэффициент пропорциональности,  $h$  – толщина наноструктуры,  $|\varepsilon_m|$  - модуль деформации несоответствия на границе лиганд/полупроводник.

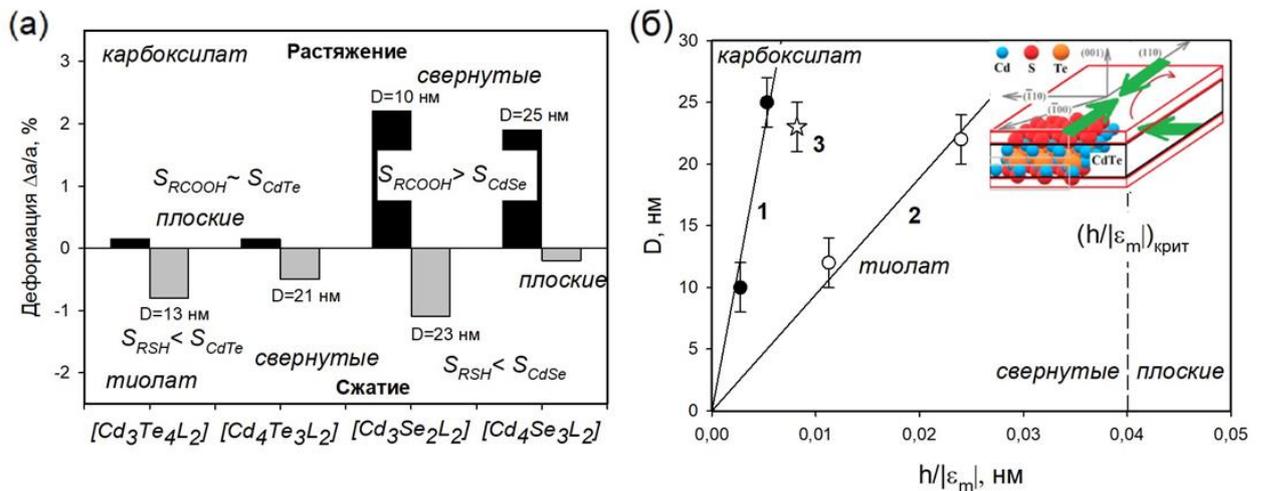


Рис. 20. (а) Соотношение между деформацией, толщиной и типом лиганда для наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ . (б) Зависимость диаметра сворачивания  $D$  от отношения толщины к деформации  $h/\varepsilon_m$ . Пунктирной линией показаны экспериментальные границы перехода от свернутых к плоским наноструктурам. 1 – наноструктуры  $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ , 2 -  $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ , 3 -  $[Cd_3Se_4TGA_2]_{\infty}$ . Заполненные символы – данные для карбоксилатных лигандов, пустые – для тиолатных. На вставке: Схема сворачивания наноструктур  $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$  из-за деформации на границе лиганд/полупроводник. Направление деформации сжатия показано зелеными стрелками. Для ясности показан только один слой Cd-Te-Cd.

На рис.20(б) показана зависимость диаметра сворачивания  $D$  от отношения толщины к модулю деформации  $h/|\varepsilon_m|$ . Можно видеть, что ожидаемое из (9) линейное увеличение диаметра сворачивания при увеличении толщины наноструктуры и уменьшении деформации согласуется с экспериментом. Наклоны линейных зависимостей отличаются для групп наноструктур с тиолатными и карбоксилатными лигандами, что указывает на различный тип деформации. Переход от свернутой к плоской морфологии происходит при достижении некоторой критической величины  $h/|\varepsilon_m|$ . Граница перехода от свернутых к плоским наноструктурам, соответствующая нижней экспериментальной оценке  $(h/|\varepsilon_m|)_{\text{крит}}=0.04$  показана пунктирной линией. Одновременно важна симметрия  $\bar{4}$  структуры тетрагонально искаженной цинковой обманки, что приводит к ортогональным напряжениям на противоположных плоскостях наноструктуры (вставка рис.20б). Именно этот факт можно считать ответственным за механическую неустойчивость плоской симметричной наноструктуры. Это подтверждается появлением расширений на концах наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n\text{HDT}_2]_\infty$  (рис18а), что указывает на ортогональные напряжения на противоположных плоскостях.

Обмен лигандов на поверхности наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{L}_2]_\infty$  существенно изменял оптические свойства в силу атомарной толщины наноструктур и сильной гибридизации орбиталей тиолатных лигандов с атомами кадмия на катионных базальных плоскостях (001). Покрытие тиолатными лигандами приводило к батохромному сдвигу экситонных полос переходов  $E_0(\text{lh-e})$  и  $E_0(\text{hh-e})$  и их уширению для всех исследованных наноструктур, как показано на примере популяции  $[\text{Cd}_4\text{Te}_3\text{L}_2]_\infty$  на рис. 21(а). Также наблюдался батохромный сдвиг полос высокоэнергетических экситонов на границе зоны Бриллюэна  $E_1$ ,  $E_1+\Delta_1$  и  $E_2$ , относящихся к точкам X и M 2D зоны Бриллюэна, что свидетельствует о сохранении двумерной электронной структуры после покрытия тиолом. Наблюдаемые батохромные сдвиги наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{L}_2]_\infty$  суммированы на рис.21 (б,в).

Линейная зависимость энергии экситонных переходов от обратного квадрата толщины  $d$  ядра наноструктуры для нативного лиганда OA и после присоединения тиолатной группы указывает на вклад размерного эффекта. Уменьшение энергии экситонов должно быть адресовано эффективному увеличению толщины наноструктуры. Присоединение тиолатных лигандов к базальным плоскостям увеличивает число атомов в нормальном направлении на две дополнительные плоскости серы, то есть на один монослой. Вклад также вносят упругие деформации, что проявляется как уменьшение батохромного сдвига между наноструктурами с карбоксилатным и тиолатным лигандами при увеличении толщины.

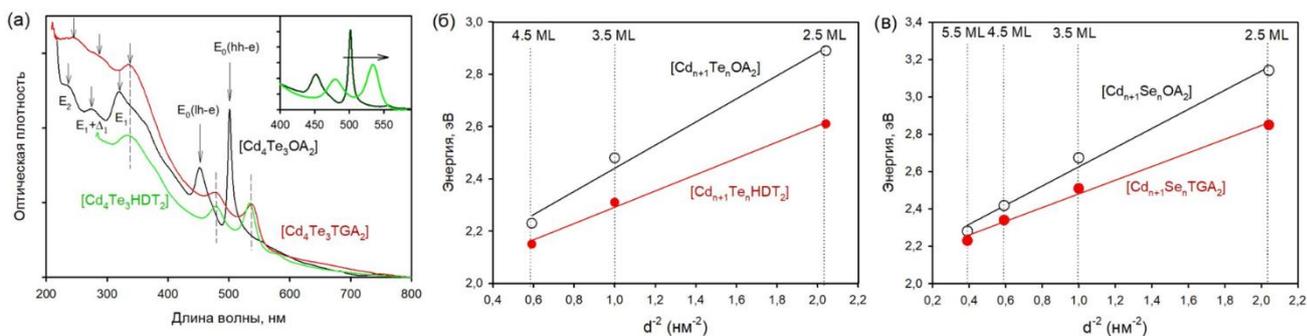


Рис. 21. (а) Спектр поглощения наноструктур  $[Cd_4Te_3Ox]_\infty$  (черная линия) и его модификации после обмена лиганда с HDT (зеленая линия) и TGA (красная линия). Стрелки указывают положение экситонных полос. На вставке: спектры поглощения наноструктур  $[Cd_4Te_3Ox]_\infty$  и  $[Cd_4Te_3TGA_2]_\infty$  после вычитания фона. (б, в) Зависимость энергий экситонных переходов от обратного квадрата толщины  $d$  ядра для наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$  в случае карбоксилатного (черные символы) и тиолатного (красные символы) лигандов. Линии – линейная аппроксимация.

Особый интерес представляет случай хирального лиганда N-ацетил-L- и D-цистеина, приводящего к хиральным наноструктурам  $[Cd_{n+1}Se_n(AcCys)_2]_\infty$ . Хирооптическая активность данных наноструктур наблюдалась в спектрах кругового дихроизма (КД) (рис. 22(а)). Типичный спектр КД образца  $[Cd_3Se_4(AcCys)_2]_\infty$ , демонстрирует пять четких полос с чередованием знаков в спектральном диапазоне 300-500 нм. Замена N-ацетил-L-цистеина на N-ацетил-D-цистеин меняет знак полос в КД спектрах, приводя к зеркальному отображению спектра. Это подтверждает влияние лиганда на индуцированное предпочтительное поглощение право- или левополяризованного света стереоизомерами наноструктур. Полосы КД хорошо коррелируют с положением экситонных переходов  $E_0(so-e)$ ,  $E_0(lh-e)$  и  $E_0(hh-e)$  в спектрах поглощения, что подтверждает экситонный характер индуцированных полос КД. Расчет фактора диссимметрии, характеризующего вращательную силу перехода, показал максимальное значение g-фактора  $3 \times 10^{-3}$ , что, по-видимому, является одним из самых высоких значений, о которых сообщалось в литературе для полупроводниковых наночастиц бинарных соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>.

Зависимости величины кругового дихроизма как от толщины, так и от латерального размера (рис.22(б)) демонстрируют сложный характер кругового дихроизма в наноструктурах  $[Cd_{n+1}Se_n(AcCys)_2]_\infty$ . Общий механизм возникновения хиральности в полупроводниковом ядре рассматриваемых атомно-тонких наноструктур должен быть отнесен к эффекту индуцирования кругового дихроизма при взаимодействии экситона наноструктуры с оптически-активными переходами в лигандах, являющемуся общепринятым для полупроводниковых квантовых точек с хиральными лигандами. Большая величина фактора диссимметрии подчеркивает роль атомарной толщины

наноструктур, что должно усиливать гибридизацию хиральных лигандов и остова полупроводника. Помимо толщины, сворачивание наноструктуры переориентирует экситонный диполь в плоскости листа относительно молекулярного диполя на поверхности, что приводит к достижению рекордного значения фактора диссимметрии.

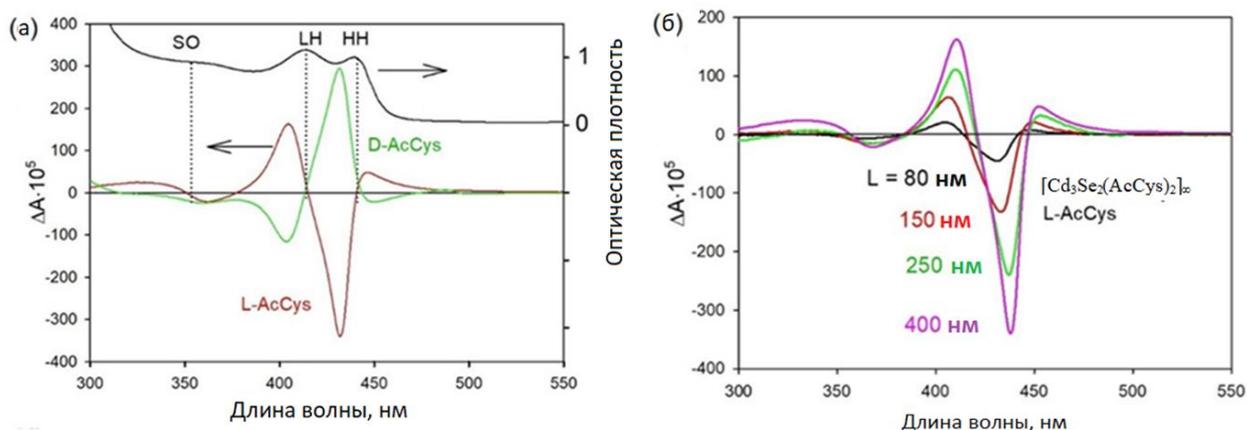


Рис. 22. (а) Спектры КД образца  $[Cd_3Se_2(AcCys)_2]_\infty$ , модифицированного *N*-ацетил-*L*-цистеином (красная линия, *L*-AcCys) и *N*-ацетил-*D*-цистеином (зеленая линия, *D*-AcCys). Для сравнения показан спектр поглощения данного образца. (б) Спектры КД образцов наноструктур  $[Cd_3Se_2(L-AcCys)_2]_\infty$  с разным латеральным размером *L*.

В **заключении** указывается, что проведенные в работе экспериментальные исследования позволили сформулировать физико-химические закономерности коллоидного синтеза полупроводниковых наноструктур в неполярных средах. Формирование наноструктур и наночастиц в системе ацетат кадмия (цинка) – олеиновая кислота за счет тонкого баланса соотношения температуры, концентраций и отношения  $[Me]:[OA]$  и  $[Me]:[E]$  позволило получить широкий набор морфологических типов наноструктур полупроводник1/полупроводник2, включающих сферические, разветвленные наноструктуры со сплошной и островковой оболочкой, а также атомно-тонкие наноструктуры с прецизионным контролем размеров и высокой однородностью размеров и формы. Установлено, что наряду с температурой ключевую роль играли баланс доступной концентрации прекурсоров в результате расхода на зародышеобразование и соотношение металл:олеиновая кислота относительно стехиометрического соотношения, что определяло пассивацию полярных граней  $\{100\}$  граней ацетат группой либо олеиновой кислотой. Найденные условия роста позволили сформировать когерентный гетероконтакт в изученных наноструктурах, причем выход реакции осаждения варьировался от 7 до 78% в зависимости от типа наноструктуры. Неожиданно интересным оказался рост при избытке ацетата кадмия при низкой относительно стехиометрической концентраций олеиновой кислоты и низкой концентрации прекурсора халькогена, что привело к двумерному росту атомно-тонких

наноструктур  $[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$ , в том числе с латеральными размерами до 700 нм. Варьированием типа лиганда, покрывающего базальные плоскости атомно-тонких наноструктур, достигнут контроль энергии экситонных переходов, а также индуцирован новый эффект спонтанного сворачивания, вызванный деформацией несоответствия на границе полупроводник-лиганд. Эффекта спонтанного сворачивания может развиваться в новые синтетические стратегии для управления пространственной формой 2D-материалов.

### **Выводы.**

1. Разработаны физико-химические основы формирования наночастиц и наноструктур соединений  $A^{II}B^{VI}$  с заданными размерами, составом и морфологией в коллоидных системах для системы ацетат кадмия (цинка) – октаэден – олеиновая кислота. Установлено, что ключевую роль играют температура, баланс доступной концентрации прекурсоров и соотношение металл:олеиновая кислота относительно стехиометрического соотношения. Установлено, что концентрация зародышей на этапе зародышеобразования следует активационной зависимости от температуры и ответственна за контроль морфологии сферические/разветвленные наночастицы.
2. Разработаны методики синтеза наноструктур полупроводник1/ полупроводник2 с заданными размерами, составом/структурой, характером гетероконтакта и морфологией в коллоидных системах. Показано преимущественное формирование когерентной границы полупроводник1/полупроводник2 на полярных высокоэнергетических плоскостях (100) и (111) структуры цинковой обманки и (0001) структуры вюрцита. Установлена зависимость кристаллографического направления роста от присутствия свободного лиганда олеиновой кислоты.
3. Установлены корреляции между размером, составом, характером гетероперехода и морфологией наноструктур полупроводник1/ полупроводник2 и их оптическими свойствами. Для наноструктур с гетеропереходом типа II обнаружена и идентифицирована полоса с переносом заряда с коэффициентом поглощения в диапазоне  $10^3 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  и уширением 100-250 мэВ. Установлена линейная зависимость поглощения в УФ-диапазоне от объема полупроводниковых доменов, что может служить аналитической характеристикой состава наноструктур. На основе наноструктур CdTe/CdSe с системой связанных электронных переходов (размерный переход и переход с переносом заряда) реализован люминесцентный термометр логометрического типа.
4. Для нанокompозитов на основе нанокристаллической матрицы SnO<sub>2</sub>, сенсibilизированной наночастицами CdSe или наноструктурами CdSe/CdS, продемонстрирован эффективный перенос заряда из наноструктур в матрицу при

фотовозбуждении на длине волны размерного перехода с величиной фотоотклика до  $3 \cdot 10^2$ , причем при периодическом циклировании фотоотклик стабилен до  $10^4$  раз. Установлено, что зависимость фотопроводимости от времени и интенсивности освещения следует степенным законам, отвечающим сильно разупорядоченной матрице  $\text{SnO}_2$ . На основе нанокompозитов широкозонный оксид наночастицы  $\text{CdSe}$  изготовлен прототип газового сенсора для детектирования следовых концентраций 0.2-1.6 ppm  $\text{NO}_2$ , работающий при комнатной температуре при фотоактивации.

5. Разработаны методики синтеза атомно-тонких наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{OA}_2]_\infty$  в коллоидных системах, в том числе предельно тонкой популяции  $[\text{Cd}_3\text{Se}_2\text{OA}_2]_\infty$ , а также наноструктур твердого раствора  $[\text{Cd}_4\{\text{S}_x\text{Se}_{(1-x)}\}_3\text{OA}_2]_\infty$ , где  $0 \leq x \leq 1$ , с заданными латеральными размерами, составом, кристаллической структурой и прецизионно (с точностью 1 монослой) заданной толщиной в диапазоне 0.6-1.2 нм при блокировании роста базальных граней структуры цинковой обманки. Разработана методика роста для увеличения латеральных размеров наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Se}_n\text{OA}_2]_\infty$  с  $n=2$  и  $n=3$  до 700 нм с фактором анизотропии до 1500. Комплексом методов установлено, что состав наноструктур следует приведенным формулам с целочисленными коэффициентами.

6. Установлены корреляции между размером, составом, кристаллической структурой атомно-тонких наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{OA}_2]_\infty$  и их оптическими свойствами. Показан двумерный характер электронной структуры и рекордно узкие экситонные полосы с шириной порядка 40 мэВ при комнатной температуре. Обнаружена тонкая структура поглощения с размерно-зависимыми экситонными полосами в УФ-диапазоне, отвечающими переходам на границе двумерной зоны Бриллюэна в точках, отличных от точки Г. Полученные материалы с заданным с точностью 1 нм спектральным положением экситонных полос представляют интерес для создания светоизлучающих устройств и люминофоров.

7. Разработаны способы обмена лигандов на основе карбоксилатов и тиолатов для двумерных гибридных наноструктур  $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{L}_2]_\infty$ , где  $\text{E} = \text{Se}$  или  $\text{Te}$ , для  $\text{L} = \text{OA}$ ,  $\text{HDT}$ ,  $\text{TGA}$  и  $\text{AcCys}$ . Установлен характер модификации оптических свойств в зависимости от типа лиганда, заключающейся в батохромном сдвиге всех экситонных полос, причем максимальный сдвиг до 200 мэВ обнаружен для самых тонких популяций. Синтезированы хиральные наноструктуры  $[\text{Cd}_{n+1}\text{Se}_n\text{L}_2]_\infty$ , где  $\text{L} =$  ацетил- $L$ - или  $-D$ -цистеин, с выраженными экситонными полосами кругового дихроизма с рекордным значением  $3 \cdot 10^{-3}$  фактора диссимметрии, достигнутым для атомно-тонкой популяции  $n=2$ .

8. Обнаружен эффект спонтанного сворачивания атомно-тонких наноструктур

$[Cd_{n+1}E_nL_2]_\infty$ , где E = Se или Te, связанный с прецизионным контролем границы полупроводник/лиганд и установлены основные факторы, контролирующие этот эффект. Предложена модель спонтанного сворачивания за счет деформации сжатия или растяжения на границе полупроводник/лиганд, вызванной рассогласованием доступного места на базальной катион-терминированной плоскости (001) и размера посадочного места карбоксилат- и тиолат-лигандов.

В **приложении** приведено описание использованных протоколов синтеза наночастиц и наноструктур и методик анализа и моделирования.

#### **Цитируемая литература.**

- [1] M.V. Kovalenko, L. Manna, A. Cabot, et. al. *ACS Nano* **2015**, 9, 1012–1057.
- [2] D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko, et. al. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 389–458.
- [3] С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов. *Успехи химии*, **2016**, 85,1297-1312.
- [4] D.A.Hanifi, N.D.Bronstein, B.A.Koscher, et al. *Science*, **2019**, 363, 1199-1202.
- [5] N. Mishra, V.G. Vasavi Dutt, M.P. Arciniegas. *Chem. Mater.* **2019**, 31, 9216–9242.
- [6] M. Nasilowski, B. Mahler, E. Lhuillier, et. al. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10934–10982.
- [7] A.Heuer-Jungemann, N. Feliu, I. Bakaimi, et al. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 4819–4880.
- [8] C.M.Donega. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1512-1546.

**Основные результаты опубликованы в следующих статьях**, индексируемых в Web of Science и Scopus, а также включенных в список ВАК:

1. A.I. Lebedev, B.M. Saidzhonov, K.A. Drozdov, A.A. Khomich, R.B. Vasiliev. Raman and infrared studies of CdSe/CdS core/shell nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125(12), 6758–6766. 10.1021/acs.jpcc.0c10529. IF=4.126 Q2.
2. B.M. Saidzhonov, V.B. Zaytsev, A.A. Eliseev, A.Y. Grishko, R.B. Vasiliev. Highly luminescent gradient alloy CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> nanoplatelets with reduced reabsorption for white-light generation. *ACS Photonics*, **2020**, 7(11), 3188-3198. 10.1021/acsp Photonics.0c01246. IF=7.529 Q1.
3. M.S. Zabolotskii, A.V. Katsaba, S.A. Ambrozevich, A.G. Vitukhnovsky, R.B. Vasiliev. Reversible and irreversible degradation of CdS/ZnSe nanocrystals capped with oleic acid. *Phys. Stat. Sol. - Rapid Res. Let.* **2020**. 14(7), 2000167 (1-5). 10.1002/pssr.202000167. IF=2.821 Q2.
4. B.M. Saidzhonov, V.B. Zaytsev, M.V. Berekchiian, R.B. Vasiliev. Highly luminescent copper-doped ultrathin CdSe nanoplatelets for white-light generation. *J. Lumin*, **2020**. 222. 117134 (1-9). 10.1016/j.jlumin.2020.117134. IF=3.599 Q1.
5. D.A. Kurtina, A.V. Garshev, I.S. Vasil'eva, V.V. Shubin, A.M. Gaskov, R.B. Vasiliev. Atomically-thin population of colloidal CdSe nanoplatelets: growth of rolled-up nanosheets and strong circular dichroism induced by ligand exchange. *Chem. Mater.* **2019**, 31 (23), 9652-9663. 10.1021/acs.chemmater.9b02927. IF=9.811 Q1.
6. D.I. Petukhov, I.S. Sadilov, R.B. Vasiliev, L.D. Kozina, A.A. Eliseev, Labyrinthine transport of hydrocarbons through the grafted laminar CdTe nanosheet membranes. *J. Mater. Chem. A*. **2019**, 7, 21684–21692. 10.1039/C9TA07370A. IF=12.732 Q1.
7. A.M.Smirnov, V.N.Mantsevich, D.S.Smirnov, A.D. Golinskaya, M.V.Kozlova, B.M.Saidzhonov, V.S. Dneprovskii, R.B.Vasiliev. Heavy-hole and light-hole excitons in

- nonlinear absorption spectra of colloidal nanoplatelets. *Solid State Commun.* **2019**, 299, 113651 (1-6). 10.1016/j.ssc.2019.113651. IF=1.804 Q3.
8. V.A. Barachevsky, O.V. Venidictova, T.M. Valova, A. M.Gorelika, R.B.Vasiliev, A.A. Khuzin, A.R. Tuktarov, P.V. Karpach, V.I. Stsiapura, G.T. Vasilyuk, S.A. Maskevich. Photochromic Systems with Photoinduced Emission Modulation of Colloidal CdSe Quantum Wells, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2019**, 18, 2661–2665. 10.1039/C9PP00341J. IF=3.982 Q2.
  9. B.M. Saidzhonov, V.F. Kozlovsky, V.B. Zaytsev, R.B. Vasiliev. Ultrathin CdSe/CdS and cdse/zns core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties. *J. Lumin.*, 2019, 209, 170-178. 10.1016/j.jlumin.2019.01.052. IF=3.599 Q1.
  10. Д.А. Куртина, Л.Д. Козина, А.В. Гаршев, Р.Б. Васильев. Атомно-тонкие коллоидные наноллисты CdSe и CdTe: рост, кристаллическая структура и оптические свойства. *Вестник РФФИ*, **2019**, 3(103), 26-34. 10.22204/2410-4639-2019-103-03-26-34.
  11. A.Chizhov, R.Vasiliev, M.Rumyantseva, I. Krylov, K. Drozdov, M.Batuk, J.Hadermann, A.Abakumov, A.Gaskov, Light-activated sub-ppm NO<sub>2</sub> detection by hybrid ZnO/QD nanomaterials vs. charge localization in core-shell QD. *Front. Mater.*, **2019**, 6, 231-1 – 231-14. 10.3389/fmats.2019.00231. IF=3.515 Q2.
  12. Е.П.Лазарева, В.Ф.Козловский, Р.Б.Васильев, А.М.Гаськов. Рост доменов олова на квазидвумерных наночастицах CdTe и CdSe. *ЖНХ* **2018**, 63(5), 611–615. 10.1134/s0036023618050133. IF=1.312 Q4.
  13. R.B. Vasiliev, E.P. Lazareva, D.A. Karlova, A.V. Garshev, Y. Yao, T. Kuroda, A.M. Gaskov, K. Sakoda. Spontaneous folding of CdTe nanosheets induced by ligand exchange. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (5), pp 1710–1717. 10.1021/acs.chemmater.7b05324. IF=9.811 Q1.
  14. N.N. Shlenskaya, Y. Yao, T. Mano, T. Kuroda, A.V. Garshev, V.F. Kozlovskii, A.M. Gaskov, R.B. Vasiliev, K. Sakoda. Scroll-like alloyed CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanoplatelets: facile synthesis and detailed analysis of tunable optical properties. *Chem. Mater.* **2017**, 29(2), 579–586. 10.1021/acs.chemmater.6b03876. IF=9.811 Q1.
  15. R.B. Vasiliev, A.I. Lebedev, E.P. Lazareva, N.N. Shlenskaya, V.B. Zaytsev, A.G. Vitukhnovsky, Y. Yao, K. Sakoda. High-energy exciton transitions in quasi-two-dimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets. *Phys. Rev. B*, **2017**, 95, 165414 (1-7). 10.1103/PhysRevB.95.165414. IF=4.036 Q2.
  16. A.G. Vitukhnovsky, A.S. Selyukov, V.R. Solovey, R.B. Vasiliev, E.P. Lazareva. Photoluminescence of CdTe colloidal quantum wells in external electric field. *J. Lumin.*, **2017**, 186, 194–198. 10.1016/j.jlumin.2017.02.041. IF=3.599 Q1.
  17. A. Chizhov; M.N. Rumyantseva, R.B. Vasiliev, D. Filatova, K.A. Drozdov, I. Krylov, A. Marchevsky; O. Karakulina; A. Abakumov, A.M. Gaskov. Visible light activation of room temperature NO<sub>2</sub> gas sensors based on ZnO, SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensitized with CdSe quantum dots. *Thin Solid Films*, **2016**, 618, 253–262. 10.1016/j.tsf.2016.09.029. IF=2.183 Q3.
  18. A.G.Vitukhnovsky, V.S. Lebedev, A.S. Selyukov, A.A. Vashchenko, R.B. Vasiliev, M.S. Sokolikova Electroluminescence from Colloidal Semiconductor CdSe Nanoplatelets in Hybrid Organic-Inorganic Light Emitting Diode, *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, 619, 185-188. 10.1016/j.cplett.2014.12.002. IF=2.328 Q2.
  19. Р.Б. Васильев, М.С. Соколикowa, А.Г. Витухновский, С.А. Амброзевич, А.С. Селюков, В.С. Лебедев Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe, *Квантовая электроника*, **2015**, 45(9), 853-857. 10.1070/QE2015v045n09ABEN015827. IF=1.022 Q4.
  20. М.С. Соколикowa, Р.Б. Васильев, А.М. Гаськов Синтез квазидвумерных коллоидных наночастиц селенида кадмия и формирование сульфидного монослоя

- на их поверхности. *ЖНХ* **2014**, 59, № 5, с. 577–582. 10.1134/S0036023614050179. IF=1.312 Q4.
21. М.С. Соколикова, Н.Н. Шленская, В.Ф. Козловский, Р.Б. Васильев, А.М. Гаськов. Синтез и оптические свойства квазидвумерных наночастиц  $CdS_xSe_{1-x}$ . *ЖНХ* **2014**, 59, № 10, с. 1303–1307. 10.7868/S0044457X14100201. IF=1.312 Q4.
  22. А.А.Ващенко, А.Г.Витухновский, В.С.Лебедев, А.С.Селюков, Р.Б.Васильев, М.С.Соколикова. Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера *Письма в ЖЭТФ*, **2014**, 100(2), 94-98. 10.7868/S0370274X14140045. IF=1.532 Q3.
  23. Y. Yao, T. Kuroda, D.N. Dirin, M. S. Sokolikova, R.B. Vasiliev. Strain effects on optical properties of tetrapod-shaped CdTe/CdS core-shell nanocrystals. *Superlattices Microstruct.*, **2014**, 76, 244-252. 10.1016/j.spmi.2014.10.017. IF=2.658 Q3.
  24. A.S. Chizhov, M.N. Romyantseva, R.B. Vasiliev, D.G. Filatova, K.A. Drozdov, I.V. Krylov, A.M. Abakumov, A.M. Gaskov, Visible light activated room temperature gas sensors based on nanocrystalline ZnO sensitized with CdSe quantum dots, *Sensor. Actuat. B*, **2014**, 205, 305–312. 10.1016/j.snb.2014.08.091. IF=7.46 Q1.
  25. Y.Yao, T. Kuroda, D.N. Dirin, A.A. Irkhina, R.B. Vasiliev, K. Sakoda. Exciton states of II–VI tetrapod-shaped nanocrystals. *Opt. Mater. Express*, **2013**, 3(7), 977-988. 10.1364/OME.3.000977. IF=3.442 Q2.
  26. A.V. Katsaba, S.A. Ambrozevich, A.G. Vitukhnovsky, V.V. Fedyanin, A.N. Lobanov, V.S. Krivobok, R.B. Vasiliev, I.G. Samatov. Surface states effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **2013**, 113, 184306(1-6). 10.1063/1.4804255. IF=2.546 Q2.
  27. R.B. Vasiliev, A.V. Babynina, O.A. Maslova, M.N. Romyantseva, L.I. Ryabova, A.A. Dobrovolsky, K.A. Drozdov, D.R. Khokhlov, A.M. Abakumov, A.M. Gaskov, Photoconductivity of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> sensitized with colloidal CdSe quantum dots. *J.Mater.Chem.C*, **2013**, 1(5), 1005-1010. 10.1039/c2tc00236a. IF=7.393 Q1.
  28. К.А. Дроздов, В.И. Кочнев, А.А. Добровольский, Р.Б. Васильев, А.В. Бабынина, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Фотопроводимость композитных структур на основе пористого SnO<sub>2</sub>, сенсibilизированного нанокристаллами CdSe. *ФТП*, **2013**, 47(3), с.360-363. 10.1134/S106378261303007X. IF=0.674 Q4.
  29. К. А. Drozdov, V. I. Kochnev, A. A. Dobrovolsky, A. V. Popelo, M. N. Romyantseva, A. M. Gaskov, L. I. Ryabova, D. R. Khokhlov, R. B. Vasiliev. Photoconductivity of structures based on the SnO<sub>2</sub> porous matrix coupled with core-shell CdSe/CdS quantum dots. *Appl.Phys.Lett.*, **2013**, 103, 133115(1-4). 10.1063/1.4823549. IF=3.791 Q2.
  30. А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов, Электролюминесценция квантовых точек CdSe/CdS и перенос энергии экситонного возбуждения в органическом светоизлучающем диоде. *Письма в ЖЭТФ*, **2012**, 96(2), 118-122. 10.1134/S0021364012140135. IF=1.532 Q3.
  31. А.Г.Витухновский, А.Ю.Переверзев, В.В.Федянин, С.А.Амброзевич, Р.Б.Васильев, Д.Н.Дирин, Корреляция межфотонных интервалов мерцающей люминесценции одиночных нанокристаллов CdSe/CdS. *Письма в ЖЭТФ*, **2012**, 96(1), 18-21. 10.1134/S0021364012130139. IF=1.532 Q3.
  32. Д.Н. Дирин, Р.Б. Васильев, М.С. Соколикова, А.М. Гаськов. Синтез, морфология и оптические свойства коллоидных наногетероструктур CdTe/CdSe и CdTe/CdS на основе тетраподов CdTe. *Неорган. Материалы*, **2011**, 47, 28-33. 10.1134/S0020168511010031. IF=0.864 Q4.
  33. R.B. Vasiliev, D.N. Dirin, M.S. Sokolikova, V.V. Roddatis, A.L. Vasiliev, A.G. Vitukhnovsky, A.M. Gaskov. Facet-selective growth and optical properties of CdTe/CdSe tetrapod-shaped nanocrystal heterostructures. *Journal of Materials Research*, **2011**, 26(13), 1621-1626. 10.1557/jmr.2011.207. IF=3.089 Q3.

34. Д.Н. Дирин, М.С. Соколикова, Р.Б. Васильев, А.М. Гаськов. Коэффициенты экстинкции и люминесценция гетероструктур CdSe/CdTe, CdTe/CdSe и CdTe/CdS на основе коллоидных нанокристаллов CdSe и CdTe. *Оптический журнал*, **2011**, 78(11), 3-10. 10.1364/JOT.78.000693. IF=0.422 Q4.
35. K.Sakoda, Y. Yao, T. Kuroda, D. N. Dirin, R. B. Vasiliev. Exciton states of CdTe tetrapod-shaped nanocrystals. *Opt. Mater. Express*, **2011**, 1(3), 379–390. 10.1364/OME.1.000379. IF=3.442 Q2.
36. А.С. Мерекалов, Г.А. Шандрюк, Р.Б. Васильев, В.И. Быков, Г.Н. Бондаренко, А.М. Шаталова, О.А. Отмахова, Р.В. Тальрозе. Фотолюминесценция квантовых точек селенида кадмия в растворах полимеров. *Высокомолекулярные соединения, серия Б*, **2011**, 53(10), с. 1846-1855. 10.1134/S1560090411100046. IF=1.049 Q4.
37. Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин, А.М. Гаськов. Полупроводниковые наночастицы с пространственным разделением носителей заряда: синтез и оптические свойства. *Успехи химии*. **2011**, 80(12), 1190-1210. 10.1070/RC2011v080n12ABEH004240. IF=6.926 Q1.
38. T.A.Zdobnova, S.G.Dorofeev, P.N.Tananaev, R.B.Vasiliev, T.G.Balandin, E.F.Edelweiss, O.A.Stremovskiy, I.V.Balalaeva, I.V.Turchin, E.N.Lebedenko, V.P.Zlomanov, S.M.Deyev. Fluorescent immunolabeling of cancer cells by quantum dots and antibody scFv fragment. *J. Biomed. Opt.*, **2009**, 14(2), 021004(1-5). 10.1117/1.3122775 IF=3.17 Q2.
39. R.B.Vasiliev, D.N.Dirin, A.M.Gaskov. Temperature effect on the growth of colloidal CdTe nanotetrapods, *Mendeleev Commun.*, **2009**, 19(3), 126-127. 10.1016/j.mencom.2009.05.003. IF=1.786 Q3.
40. R.B.Vasiliev, D.N.Dirin, M.S.Sokolikova, S.G.Dorofeev, A.G.Vitukhnovsky, A.M.Gaskov. Growth of near-IR luminescent colloidal CdTe/CdS nanoheterostructures based on CdTe tetrapods, *Mendeleev Commun.*, **2009**, 19(3), 128-130. 10.1016/j.mencom.2009.05.004. IF=1.786 Q3.
41. A.G. Vitukhnovsky, A.S. Shul'ga, S.A. Ambrozevich, E.M. Khokhlov, R.B. Vasiliev, D.N. Dirin, V.I. Yudson Effect of branching of tetrapod-shaped CdTe/CdSe nanocrystal heterostructures on their luminescence, *Phys. Lett. A*, **2009**, 377(26), 2287-2290. 10.1016/j.physleta.2009.04.053. IF=2.654 Q2.
42. S. Ambrozevich, V. Gorelik, D. Dirin, R. Vasil'ev, A. Vitukhnovsky, Y. Voinov, Optical properties of 3D photonic crystals filled with CdSe/CdS quantum dots, *J. Russ. Laser Res.*, 30(4), **2009**, 384-391. 10.1007/S10946-009-9081-2. IF=0.607 Q4.
43. Р.Б.Васильев, М.Н.Румянцева, Л.И.Рябова, А.М.Гаськов Проводимость ультрадисперсной керамики SnO<sub>2</sub> в сильных электрических полях. *ФТП*, **2009**, 43(2), с.167-169. 10.1134/S1063782609020067. IF=0.674 Q4.
44. R.Talroze, G.Shandryuk, A.Merekalov, G.Bondarenko, A.Rebrov, A.Gaskov, R.Vasil'ev, E.Matukhina. Effect of H-bonded liquid crystal polymers on CdSe quantum dot alignment within nanocomposite. *Macromolecules*, **2008**, 41, p. 2178-2185. 10.1021/ma701983y. IF=5.985 Q1.
45. S.Ambrozevich, M. van der Auweraer, D.Dirin, M.Parshin, R.Vasil'ev, A.Vitukhnovsky. Hole mobility and trapping in PVK films doped with CdSe/CdS and CdSe quantum dots. *J. Russ. Laser Res.*, **2008**, 29(6), 10.1007/S10946-008-9051-0. p.526-537. IF=0.607 Q4.
46. Р.Б.Васильев, В.С.Виноградов, С.Г.Дорофеев, С.П.Козырев, И.В.Кучеренко, Н.Н.Новикова. ИК активные колебательные моды коллоидных квантовых точек CdTe, CdSe и CdTe/CdSe (ядро/оболочка) и эффекты взаимодействия. *ФТП*, **2007**, 49(3), 523-526. 10.1134/S1063783407030304. IF=0.895 Q4.
47. I.V.Turchin, I.V.Balalaeva, R.B.Vasil'ev, V.P.Zlomanov, V.I.Plehanov, A.G.Orlova, E.V.Zagaynova, V.A.Kamensky, M.S.Kleshnin, M.V.Shirmanova, S.G.Dorofeev, D.N.Dirin. Imaging of QDs-labeled tumors in small animals by fluorescence diffuse

- tomography. *Laser Phys. Lett.*, **2006**, 3(4), p.208-212. 10.1002/LAPL.200510086. IF=2.016 Q3.
48. Г.А.Шандрюк, А.В.Ребров, Р.Б.Васильев, С.Г.Дорофеев, А.С.Мерекалов, А.М.Гаськов, Р.В.Тальрозе. Стабилизация наночастиц селенида кадмия в жидкокристаллическом полимере. *Высокомолекулярные соединения, серия Б*, **2005**, 47(10), с.1879-1881. IF=1.049 Q4.
  49. А.А.Eliseev, I.V.Kolesnik, A.V.Lukashin, R.B.Vasiliev, Yu.D.Tretyakov, Nanoparticle separation by mesoporous molecular sieves. *Mendeleev Commun.*, **2004**, 14 (4), 173-174. 10.1070/MC2004v014n04ABEH001972. IF=1.786 Q3.
  50. R.B.Vasiliev, S.G.Dorofeev, D.N.Dirin, D.A.Belov, T.A.Kuznetsova. Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid. *Mendeleev Commun.*, **2004**, 14 (4), 169-171. 10.1070/MC2004v014n04ABEH001970. IF=1.786 Q3.

#### **Патенты:**

1. Чижов А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Васильев Р.Б. «Способ изготовления материала газового сенсора для детектирования монооксида углерода СО без нагревания», патент РФ № 2544272, дата публикации 6 февраля 2015 г.
2. Витухновский А.Г., Ващенко А.А., Лебедев В.С., Васильев Р.Б. «Квантово-точечный светоизлучающий диод», патент РФ № 2506667, дата публикации 10 февраля 2014 г.
3. Елисеев А.А., Лукашин А.В., Васильев Р.Б., Горожанкин Д.Ф., Лысков Н.В., Добровольский Ю.А. «Сверхрешетка нанокристаллов со скоррелированными кристаллографическими осями и способ ее изготовления», патент РФ № 2414417, дата публикации 20 марта 2011 г.
4. Витухновский А.Г., Васильев Р.Б., Хохлов Э.М. «Фотоактивный элемент» патент РФ № 2384916, дата публикации 20 марта 2010 г.