МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Факультет наук о материалах Химический факультет

H

На правах рукописи

Васильев Роман Борисович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР СОЕДИНЕНИЙ А^пВ^{vi} С ЗАДАННЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Специальности: 02.00.21 – химия твердого тела

02.00.01 - неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва - 2021

Список используемых сокращений.

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия;

ПЭМВР - просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) – высокоугловая темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия;

EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

STEM-EDX (Scanning Transmission Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией;

SAED (Selected Area Electron Diffraction) – электронная дифракция с выделенной области;

FFT (Fast Fourier Transformation) – быстрое преобразование Фурье.

FTIR (Fourier-transform Infrared spectroscopy) – инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

РФлА – рентгено-флуоресцентный анализ;

ТГА – термогравиметрический анализ;

DFT (Density-Functional Theory) – метод функционала плотности;

SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) – метод последовательной адсорбции и реакции ионных слоев;

ВАХ – вольт-амперная характеристика;

КД – круговой дихроизм;

ODE – 1-октадецен;

NMF – N-метилформамид;

ТГФ – тетрагидрофуран;

ТОР – н-триоктилфосфин;

ОА – олеиновая кислота;

HDT – гексадекантиол;

TGA – тиогликолевая кислота;

L-AcCys – *N*-ацетил-*L*-цистеин;

D-AcCys – *N*-ацетил-*D*-цистеин;

ML – монослой.

Оглавление.

1. Введение
2. Обзор литературы
2.1. Физико-химические и электронные свойства бинарных соединений
группы А ^{II} В ^{VI} 17
2.2. Основные стратегии коллоидного синтеза полупроводниковых
наночастиц в неполярных средах и роль лигандов
2.3. Полупроводниковые гетеропереходы и особенности свойств наночастиц
"ядро/оболочка"
2.4. Особенности синтеза и свойств двумерных полупроводниковых
наночастиц
2.5. Постановка задач работы
3. Наночастицы халькогенидов кадмия различной формы56
3.1. Особенности синтеза наночастиц халькогенидов кадмия различной
формы
3.2. Кристаллическая структура наночастиц халькогенидов кадмия различной
формы
3.3. Особенности роста разветвленных наночастиц халькогенидов
кадмия
3.4. Коллоидные кристаллы на основе сферических наночастиц
CdSe
3.5. Заключительные замечания по разделу
4. Наноструктуры полупроводник1/полупроводник2 соединений А ^{II} В ^{VI}
4.1. Особенности коллоидного синтеза наноструктур
полупроводник1/полупроводник2 с когерентным гетеропереходом
4.2. Морфология и размеры наноструктур
полупроводник1/полупроводник291
4.3. Состав, кристаллическая структура и формирование когерентного
гетероконтакта наноструктур полупроводник1/полупроводник297
4.4. Оптические свойства наноструктур
полупроводник1/полупроводник2108
4.4.1. Оптические свойства наноструктур полупроводник1/

полупроводник2 с типом I гетероперехода......108

 4.6.
 Контроль
 оптических
 переходов
 в
 наноструктурах

 полупроводник1/полупроводник2
 при
 тонкой
 подстройке
 размеров

 полупроводниковых доменов.
 128

сенсибилизированных наноструктурами CdSe и CdSe/CdS......146

5.3. Заключительные замечания по разделу.160

6.3. Оптические свойства атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]∞.191

6.3.1. Оптические свойства атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]∞

7.3. Взаимосвязь состава, кристаллической структуры и спонтанного сворачивания атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]∞......**226**

7.5. Заключительные замечания по разделу	
8. Заключение.	252
9. Выводы.	
10. Список литературы.	
11. Приложения	

1. Введение и общая характеристика работы.

В современном Актуальность. 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 широким спектром С 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 доступных в сегменте бытовой электроники (дисплеи на продуктов, 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, определяющая взаимное влияние составляющих размера и состава, наноструктуру частей. позволяет получить полупроводниковых для наноструктур 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 обусловлена совокупностью факторов, задачи включающих кроме размера и состава также кристаллическую структуру, кристаллографическую ориентацию и эпитаксиальный характер границ раздела, механические напряжения несоответствия и т.п. [9], 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 [10-11]. Таким образом, разработка синтетических подходов к контролю размеров, состава и морфологии, а также кристаллической структуры и характера границ раздела в наноструктурах на шкале размеров от единиц нанометров до монослоя, толщины 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 А^пВ^{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°С) 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:

- Полупроводниковые 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 полупроводниковых модификацией классических гетероструктур, предполагая, что гетеропереход сформирован в единичной наноструктуре на шкале размеров единиц нанометров [8]. В настоящей работе рассмотрены наноструктуры полупроводник1/полупроводник2 с типом I и типом II гетеропереходов, позволяет реализовать что разные варианты пространственного разделения фотовозбужденных зарядов. Другой тип гибридные атомно-тонкие наноструктуры, наноструктур, являются комплиментарными к широко изучаемым двумерным материалам на основе эксфолиированных слоистых соединений [12], однако, в отличие от них, имеют ковалентно-модифицированную границу полупроводник/лиганд. В настоящей работе рассмотрены атомно-тонкие наноструктуры состава $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, где E = S, Se или Te, L – отрицательно-заряженная форма

органического лиганда Х-типа, n – число монослоев, составляющее n = 2-4. Данные наноструктуры имеют толщину менее одного нанометра с латеральными размерами сотни нанометров, в силу чего их электронная подсистема проявляет двумерные свойства. Одновременно существенная доля ковалентно-связанных лигандов оказывает влияние на оптические и физикохимические свойства. 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 А^{II}В^{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_nL₂]∞ с прецизионным контролем толщины с точностью один монослой и подходов к управлению составом полупроводника и составом лигандов Х-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 размернозависимых 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 $A^{II}B^{VI}$ полупроводник1/полупроводник2 на основе 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 полупроводник1/полупроводник2 ряд наноструктур 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 $10^3 - 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ 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 10⁶-10⁷ М⁻¹см⁻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_nOA₂]_∞, 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 [Cd₄{S_xSe_(1-x)}₃OA₂]∞, где 0≤x≤1, с прецизионно заданной толщиной 3.5 монослоя (0.9 нм).

- Для атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]∞ 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 ~ $3 \cdot 10^{-3}$ 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_nL₂]∞, 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 светоизлучающие устройств и люминофоров. Наноструктуры полупроводник1/полупроводник2 CdTe/CdSe с полосами люминесценции с

заряда переносом использованы как люминесцентные термометры логометрического типа в практически важном температурном диапазоне 273-373 К. На основе нанокомпозитов широкозонный оксид@наночастицы CdSe изготовлен прототип газового сенсора для детектирования следовых концентраций 0.2-1.6 ppm NO₂, работающий при комнатной температуре при фотоактивации. Хиральные атомно-тонкие наноструктуры [Cd_{n+1}Se_nL₂]_∞, где L = ацетил-L- или -D-цистеин, имеющие выраженный циркулярный дихроизм экситонных переходов с рекордным значением фактора диссиметрии, (био)сенсоров представляют интерес для создания и распознавания энантиомеров. Эффект спонтанного сворачивания атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, 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. Воспроизводимость протоколов синтеза наночастиц и наноструктур тщательно подтверждалась сериями независимых синтезов. Для каждого из изученных типов наночастиц и наноструктур проводился последовательный анализ состава, структуры, размеров и их распределения, морфологии набором методов ПЭМ, ПЭМВР, РЭМ, HAADF-STEM, STEM-EDX, рентгеновской и электронной дифракции, РФлА. ИК-спектроскопии. Полученные данные сопоставлялись c результатами анализа оптических свойств комплексом спектроскопических методов, включая спектроскопию поглощения, в том числе 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 А^{II}В^{VI}, гибридных атомно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота с использованием анионных прекурсоров на основе триоктилфосфин халькогенидов.

Разработанные методики наноструктур синтеза полупроводник1/полупроводник2 различной морфологии на основе $A^{II}B^{VI}$ наночастиц И закономерности размеров, влияния 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, состава. кристаллической структуры и морфологии на оптические свойства.

- Разработанные подходы к заданию состава лигандов Х-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 их влияния на оптические и структурные свойства.

 Факторы, определяющие эффект спонтанного сворачивания двумерных гибридных наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]∞, где E = Se или Te при обмене лигандов.

<u>Публикации.</u> 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.

<u>Структура и объем диссертации.</u> Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 5-и экспериментальных разделов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений.

<u>Личный вклад автора.</u> Диссертационная работа представляет собой обобщение результатов исследований, выполненных в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета МГУ им.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 низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ им.М.В.Ломоносова.

2. Обзор литературы¹

2.1. Физико-химические и электронные свойства бинарных соединений группы А^ПВ^{VI}

Среди разных классов полупроводниковых соединений в настоящей работе выбраны бинарные соединения группы A^{II}B^{VI}. Эти материалы либо уже нашли применение, либо являются перспективными для применения в солнечной энергетике, фотокатализе, фотопреобразователях, светофильтрах, светоизлучающих устройствах и т.д. [15-17]. Фундаментальные характеристики этих соединений, а именно прямозонный характер зонной структуры, большой радиус экситона Бора, а также ширина запрещенной зоны, отвечающая видимому спектральному диапазону, делают выраженными и легко детектируемыми размерные эффекты в наноструктурах на их основе.

Бинарные соединения $A^{II}B^{VI}$ весьма стабильны к нагреву и устойчивы в нормальных условиях. Температура плавления уменьшается в ряду CdS, CdSe, CdTe [18]. Энергия Гиббса образования убывает в ряду CdS, CdSe, CdTe.

Бинарные соединения $A^{II}B^{VI}$ кристаллизуются в кубической структуре цинковой обманки или гексагональной структуре вюрцита [19]. При нормальных условиях соединения CdS и CdSe имеют модификацию вюрцита, модификация цинковой обманки метастабильна. CdTe кристаллизуется в структуре цинковой обманки, гексагональная структура метастабильна. Данная гексагональная фаза может быть стабилизирована в тонких пленках на подложке [20]. Под давлением кристаллическая структура претерпевает фазовые переходы. Так, давление P_T первого фазового перехода для стабильных модификаций находится на уровне 1.5-3.5 ГПа. Параметры кристаллических фаз представлены в табл. 1. Для структуры цинковой обманки отсутствует центр симметрии. Последовательности чередующихся слоев кадмия и халькогена нормальны к кристаллографическому направлению [111]. Вследствие этого плоскости (*hkl*) и (*hkl*) и направления [*hkl*] и [*hkl*]

¹ В данном разделе использованы материалы статьи автора [13] и диссертации [14], выполненной под руководством автора.

неэквивалентны [19]. Так, например, плоскость (111) является катионобогащенной, а (111) – анион-обогащенной. Кристаллическая структура вюрцита так же не имеют центра симметрии, в ней присутствует полярная ось, направленная вдоль [0001]. Как следствие, плоскости (0001) и (0001) оказываются неэквивалентными.

Таблица 1. Некоторые структурные и физико-химические характеристики соединений $A^{II}B^{VI}$ на примере халькогенидов кадмия [18, 19]. ΔG_f – свободная энергия образования. Структурные типы ZB – цинковая обманка, WZ – вюрцит, RS – решетка типа NaCl, OR – орторомбическая структура, CIN – киноварь. P_T – давление первого фазового перехода.

Соединение	Пространственная группа	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	⊿G _f , кДж/моль	Фазовые переходы при высок. давлении	<i>Р_Т</i> , ГПа
c-CdS	F43m	5.825	-	-	ZB-WZ	-
w-CdS	P6 ₃ mc	4.1367	6.7161	153.26	WZ-RS-OR	1.75-3
<i>c</i> -CdSe	F43m	6.077	-	139.89	ZB-WZ	-
w-CdSe	P6 ₃ mc	4.2999	7.0109	-	WZ-RS	2.13-2.9
c-CdTe	F43m	6.481	-	98.61	ZB-CIN-RS- OR	3.53

Для тройной системы CdS – CdSe – CdTe растворимость компонентов изучена в работе [21]. Взаимная растворимость компонентов соответствует соотношению ионных радиусов ионов халькогена: серы 0.182 нм, селена 0.193 нм, теллура 0.211 нм [22]. Близкие ионные радиусы серы и селена обеспечивают образование области неограниченной растворимости вдоль всего диапазона составов для разреза CdS–CdSe. Аналогичное поведение наблюдается для разреза CdTe–CdSe. В случае сильной разницы для серы и теллура имеется ограниченная растворимость компонентов для разреза CdS–

CdTe. Плавная перестройка параметров элементарной ячейки для разрезов CdS–CdSe и CdTe–CdSe в соответствии с правилом Вегарда приводит к линейной зависимости ширины запрещенной зоны от состава. Для системы CdS–CdTe, напротив, зависимость ширины запрещенной зоны от состава носит существенно нелинейный характер.

 $A^{II}B^{VI}$ Бинарные соединения являются прямозонными полупроводниками. Экстремумы валентной зоны и зоны проводимости находятся В точке Г соответствующих 30H Бриллюэна [19]. Для полупроводников А^{II}В^{VI} со структурой цинковой обманки зона Бриллюэна представляет собой усеченный октаэдр, показанный на 1, где показаны точки и линии различной симметрии. В случае кристаллов с решеткой вюрцита зона Бриллюэна имеет вид гексагональной призмы.



Рис. 1. Зона Бриллюэна для решеток со структурой цинковой обманки (а) и вюрцита (б) [19].

Для бинарных соединений А^{II}В^{VI} низшее состояние валентной зоны преимущественно ИЗ s-орбиталей возникает анионов. Вышележащие образованы валентной зоны *p*-орбиталями, состояния В основном локализоваными на анионах. Состояния зоны проводимости сформированы sи *р*-орбиталями, локализоваными на катионах [19].



Рис. 2. (a) Зонная структура кристалла со структурой цинковой обманки на примере селенида кадмия [18]. Законы дисперсии вблизи экстремума в точке Г зоны Бриллюэна в кристаллах со структурой цинковой обманки (б) и вюрцита (в) [19].

Зонная структура кристалла со структурой цинковой обманки на примере селенида кадмия показана на рис.2. Имеются экстремумы в центре зоны Бриллюэна в точке Г, а также на границе зоны в точках L и X. Фундаментальный край поглощения отвечает переходам в точке Г. Дополнительные высокоэнергетические переходы, показанные стрелками, отвечают точкам L и X. Сложная структура валентной зоны вовлекает эффекты спин-орбитального взаимодействия Δ_{so} И возмущения кристаллического поля Δ_{cr} (в случае кристалла со структурой вюрцита). Реальная структура валентной зоны кристалла со структурой вюрцита получается с учетом Δ_{cr} и Δ_{so} . Законы дисперсии в окрестностях экстремума в точке Г имеют вид, показанный на рис. 2(д, е). В валентной зоне кристаллов цинковой обманки существуют подзоны легких (большая кривизна) и тяжелых (меньшая кривизна) дырок, а также спин-отщепленная подзона. Валентная зона полупроводников с решеткой вюрцита состоит из трех невырожденных подзон Г₇-Г₉.

Параметры, характеризующие электронные свойства в точке Г зоны Бриллюэна для полупроводников CdTe, CdSe и CdS со структурой цинковой

обманки и вюрцита приведены в табл. 2, а также некоторые оптические константы соединений А^{II}В^{VI} приведены в табл.3.

Таблица 2. Некоторые характеристики электронного строения в точке Γ зоны Бриллюэна для халькогенидов кадмия с модификациями с- цинковая обманка и w – вюрцит по данным [18]. E_g – ширина запрещенной зоны, Δ_{so} спин-орбитальное расщепление, Δ_{cr} – расщепление Γ_8 подзоны в кристаллическом поле вюрцита, χ_c — сродство к электрону, m_e – эффективная масса электрона, m_{hh} , m_{lh} и m_{so} – эффективные массы тяжелой, легкой и спин-орбитальной дырок соответственно, m_0 — масса покоя электрона. *Рассчитано из приведенных в работе [18] параметров Латтингера. **По данным [23].

материал	E_g , $\Im B$	⊿ <i>so</i> , мэВ	<i>∆_{cr}</i> , мэВ	χс, эВ	m_e/m_0	m_{hh}/m_0	m_{lh}/m_0	m_{so}/m_0
c-CdS	2.46	70	-	-	0.14	0.68	0.15	0.24
w-CdS	2.501	65	28	4.5	0.151	0.661*	-	-
c-CdSe	1.675	410	-	-	0.119	0.57	0.11	0.18
w-CdSe	1.751	420	40	4.95 4.78 **	0.125	0.46*	-	-
<i>c</i> -CdTe	1.51	900	-	4.28 4.18 **	0.090	0.82	0.145	0.24

Таблица 3. Некоторые оптические константы соединений $A^{II}B^{VI}$ для стабильных в нормальных условиях модификаций: п — показатель преломления, т — комплексная часть показателя преломления, Боровский радиус экситона a_B , нм, коэффициент поглощения на длине волны 350 нм a_{350} . [18, 24, 25, 26]

	п	m^2	a_B , HM	$\alpha_{350}, 10^5 \text{ cm}^{-1}$
CdTe	3.5	13.1	6.8	3.2
CdSe	2.8	8.2	5.2	2.2
CdS	2.6	6.9	4.1	1.6
ZnSe	2.4	-	4.0	2.0

Поведение зонной структуры халькогенидов кадмия под действием деформаций рассмотрено в [18]. Положение валентной зоны и зоны проводимости в полупроводнике определяется энергией связи, то изменение в

длине связи, влечет за собой изменение ширины запрещенной зоны. Это изменение описывается с помощью потенциалов деформации, определяющих положение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. В случае малых деформаций для зоны проводимости имеется линейная связь величины изменения энергии и компонент тензора деформаций $\Delta E_c^{\Gamma} = a_c^{\Gamma}$ (e_{xx}+e_{yy}+e_{zz}), a_c^{Γ} деформационный потенциал края гле зоны проводимости. Деформационный потенциал может быть записан через прикладываемое гидростатическое давление $a_c^{\Gamma} = -B_u \frac{dE_c^{\Gamma}}{dp}$ или изменение объема $a_c^{\Gamma} = \frac{dE_c^{\Gamma}}{d\ln V}$, где B_u – модуль объемного сжатия, $d \ln V$ – удельное изменение объема. Деформационные потенциалы для халькогенидов кадмия представлены в табл.4. Для полупроводников А^{II}В^{VI}, кристаллизующихся в структурном типе цинковой обманки, наблюдается эффект увеличения ширины запрещенной зоны при сжатии кристалла, и обратный эффект при его растяжении. При этом, полупроводники характеризуются данного типа отрицательным все потенциалом деформации [18].

Таблица 4. Деформационные потенциалы зоны проводимости a_c^{Γ} , запрещенной зоны a_0^{Γ} и модуль объемного сжатия B_u халькогенидов кадмия. [18].

материал	a_c^{Γ} , эВ	a_0^{Γ} , \mathbf{B}	<i>В</i> _и , ГПа
c-CdS	-27.1	0.43	61.6
w-CdS	-	-2.9	62.7
<i>c</i> -CdSe	-11.0	0.8	53.1
w-CdSe	-	-2.3	53.1
c-CdTe	-3.96	-2.9	42.4

Спектральные зависимости коэффициента поглощения для объемных монокристаллов халькогенидов кадмия проанализированы в [24-26] методом

эллипсометрии. На рис.3 показаны соответствующие спектральные зависимости коэффициента поглощения, а также действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления для халькогенидов кадмия.



Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения а, действительной (n) части и мнимой (k) части комплексного показателя преломления для полупроводников: CdS со структурой вюрцита (a), CdSe со структурой вюрцита и цинковой обманки (б) и CdTe со структурой цинковой обманки (в). [24-26].

Край фундаментального поглощения соответствует прямым переходам из валентной зоны в зону проводимости в точке Γ зоны Бриллюэна (переходы E_0 и $E_0+\Delta_0$, соответствующий спин-орбитальному расщеплению). С другой стороны, в области больших энергий рост поглощения немонотонен. В ультрафиолетовой области наблюдаются экстремумы, соответствующие электронным переходам на границе зоны Бриллюэна в точках, отличным от точки Γ . Для CdS и CdSe наблюдается один выраженный экстремум на спектральных зависимостях комплексного показателя преломления, наблюдаемый также на спектральной зависимости коэффициента поглощения

в области 250 нм для CdS и 275 нм для CdSe. В случае CdTe наблюдается три экстремума в областях 372, 319 и 244 нм. Данные экстремумы отвечают переходам E₁ для CdSe и CdS, а также E₁, E₁+ Δ_1 , E₂ для CdTe. Для структурного типа цинковой обманки это переходы из валентной зоны в зону проводимости в точке L зоны Бриллюэна (переходы E₁ и E₁+ Δ_1 , соответствующий спинорбитальному расщеплению), а также в точке X (переход E₂). Для структурного типа вюрцита данные переходы относятся к точкам U и Δ . Для структурного типа цинковой обманки оптические экситонные переходы E₁ и E₁+ Δ_1 отвечают направлению <111> и относятся к 3D M₁ (2D M₀) типу. Вследствие большей межзонной энергии данные переходы лежат в ультрафиолетовой области. В области энергий 2-5 эВ, следующей за краем поглощения, величина коэффициента поглощения халькогенидов кадмия лежит в диапазоне 10⁵-10⁶ см⁻¹.

Оптические свойства монокристаллов ZnSe суммированы в [27]. Помимо края фундаментального поглощения (переходы E_0 и $E_0+\Delta_0$) в области высоких энергий для ZnSe наблюдается три экстремума в областях 4.75, 5.05 и 6.7 эВ, отвечающих переходам E_1 , $E_1+\Delta_1$, и E_2 . Данные переходы по сравнению с рассмотренными ранее халькогенидами кадмия имеют большую энергию из-за большей ширины запрещенной зоны.

2.2. Основные стратегии коллоидного синтеза полупроводниковых наночастиц в неполярных средах и роль лигандов.

Коллоидный метод синтеза не имеет себе равных по возможностям получать широкий спектр наночастиц, предполагая при этом контроль над размером и формой частиц и минимизируя полидисперсность частиц. Первый пример растворного химического синтеза коллоидов может быть отнесен к работе Фарадея, получившего окрашенный раствор коллоида золота при действии сильного восстановителя (фосфор) на водный раствор хлорида золота [28]. В общем виде современные методы получения наночастиц в коллоидных системах, вообще говоря, следуют данной идее, когда

образование коллоидов вызывается быстрый реакцией двух или более реагентов. Этот подход стал известен как метод «горячей инжекции», предполагающий быстрое взаимодействие реагентов при высоких температурах и привлекающий использование органической среды для проведения реакции. До появления данного подхода для синтеза наночастиц диффузионно-контролируемый рост в использовался силикатной ИЛИ боросиликатной стеклянных матрицах, представленный в работах Ал.Л. Эфроса и А.Л. Эфроса [29], А.И. Екимова и А.А. Онущенко [30], позволивший наблюдать эффект квантового ограничения. Рост в стеклянных матрицах важен производства светофильтров, ДЛЯ коммерческого однако не обеспечивает узкого распределения наночастиц по размерам.

Метод горячей инъекции возник на основе новаторских работ научных групп, работающих под руководством A.Henglein [31-34] и L.Brus [35-37], по синтезу наночастиц CdS в среде органических соединений трибутилфосфина и трибутилфосфиноксида. Было обнаружено, что проведение синтеза с использованием в качестве растворителя указанных соединений дает возможность контроля роста наночастиц при использовании высоких температур ~ 300°С. Такие температуры кардинально выше таковых, типичных для коллоидной химии, использующей водные растворы. Проведение синтеза при высоких температурах в органических средах существенно уменьшает число дефектов и увеличивает кристалличность В дальнейшем метод был дополнительно модифицирован для синтеза всей серии халькогенидов кадмия в работах С.В.Миrray [38]. Данный в этой работе удачный выбор комбинации прекурсоров, стабилизатора и реакционной среды позволил воспроизводимо получать высококачественные наночастицы с узким распределением по размерам и стимулировал взрывной рост числа работ по тематике коллоидных квантовых точек.

Типичные протоколы синтезов по методу горячей инжекции, как правило, включают быструю инжекцию анионного и катионного прекурсоров в нагретый до температур 100-300°С неполярный растворитель, содержащий

стабилизатор наночастиц [39]. Быстрая инжекция и высокие температуры приводят к интенсивному взаимодействию прекурсоров, быстрому достижению высокого пересыщения и последующей быстрой нуклеации, поэтому метод горячей инжекции иначе называют методом "взрывной" нуклеации. Происходящие процессы описывает диаграмма Ла Мера [40], показанная на рис.4(а). Первый этап отвечает образованию мономера, затем при превышении уровня критического пересыщения идет этап нуклеации, затем при понижении пересыщения ниже порогового значения – этап роста. Короткая продолжительность второго этапа - нуклеации ("взрывная" нуклеация) и временное разделение ее с этапом роста обеспечивает узкое распределение частиц по размерам. Основные подходы к управлению распределением наночастиц по размерам рассмотрены в [41]. При росте при сохраняющемся высоком пересыщении возможен механизм снижения полидисперсности - «фокусировка» размеров [42-43], схема которого показана на рис.4(б). При высокой концентрации мономера критический размер мал, что приводит к тому, что более мелкие частицы растут быстрее, чем более крупные, и В результате распределение по размерам может быть сфокусировано до почти монодисперсного. Если концентрация мономера ниже критического порога, мелкие наночастицы растворяются по мере роста более крупных, а распределение ПО размерам расширяется или расфокусируется. Получение почти монодисперсных сферических частиц может быть достигнуто путем остановки реакции, пока она все еще находится в режиме фокусировки с большой концентрацией мономера, либо путем добавления дополнительных порций прекурсоров, восстанавливающих высокую концентрацию мономера. Другой подход к фокусировке размеров описан в [44], заключающийся в понижении температуры, что приводит к изменению критического размера.



Рис.4. (а) Диаграмма ЛаМера изменения концентрации мономера в ходе роста наночастиц. (б) Схема процесса фокусировки распределения размеров. В зависимости от высокой или низкой концентрации мономера наблюдаются режимы «фокусировки» или «расфокусировки». [42].

Для коллоидного синтеза наночастиц полупроводниковых соединений типа А^{II}В^{VI} в качестве катионных прекурсоров описаны алкилпроизводные кадмия или цинка, оксиды данных элементов и их органические соли. В качестве прекурсора кадмия описаны CdO [44-53], Cd(Ac)₂ [54-55], Me₂Cd [56-61], и др. В качестве анионных прекурсоров элементов VI-ой группы, как [48-61] фосфинхалькогениды правило, выступают ИЛИ триметилсилилхалькогениды [38]. Другим удобным и высокоэффективным вариантом анионных прекурсоров халькогена являются растворы элементных халькогенов (серы или селена) в октадецене [62-63]. В случае раствора серы механизм взаимодействия с катионным прекурсором протекает через образование сероводорода, для селена активность связывается с образованием в качестве интермедиата диалкилселенида. В случае раствора элементарной серы в октадецене пороговая температура начала взаимодействия с солями кадмия составляет порядка 180°C, для активации взаимодействия и понижения температуры практически до 100°С предложено добавлять первичные амины [62]. Аналогично, активация первичными аминами взаимодействия анионных прекурсоров с карбоксилатами цинка или диэтилцинком при получении наночастиц ZnSe показана в работах [64-67], что позволило получить высококачественные наночастицы при температурах 300-320°С, в отсутствии аминов реакция была неэффективной. Весьма эффективным оказалось использование в качестве анионного прекурсора раствора элементарной серы в алифатических аминах, например раствор серы в олеиламине предложен в работе [68] как эффективный анионный прекурсор для синтеза наночастиц ковеллита CuS. В тоже время элементарный селен имеет худшую растворимость в алифатических аминах и может быть активирован только при добавлении сильных восстановителей [69-70].

Механизмы химических реакций, происходящие при взаимодействии катионного и анионного прекурсоров на основе карбоксилатов металла и производных фосфина в ходе формирования наночастиц халькогенидов кадмия, подробно рассмотрены в работах [71-72]. Предложенная схема взаимодействия включает образование переходного состояния между карбоксилатом кадмия и триоктилфосфинхалькогенидом [73-75]. Это приводит к образованию связи металл-халькоген и формированию мономера металл-халькоген, трансформирующегося в наночастицы. В свою очередь, органические образуют триоктилфосфин карбоксилат, группы трансформирующийся карбоновой В ангидрид кислоты И триоктилфосфиноксид. Аналогичная схема показана для случая получения наночастиц PbSe [76]. Другим вариантом взаимодействия является образование металлического кадмия как промежуточного состояния в результате восстановления карбоксилата, особенно четко проявляющийся в присутствии вторичных фосфинов [77]. Нельзя не отметить роль аминов, активирующих взаимодействие карбоксилатов металлов и анионного прекурсора, как в правило в синтезе халькогенидов цинка [64-67]. Активация проходит через координацию двух молекул амина через атом азота и атома металла в карбоксилате [78].

Помимо метода горячей инжекции, предложены безинжекционные методы [79], исключающие этап быстрой инжекции и, как правило, заключающиеся в нагреве раствора, содержащего одновременно анионный и катионный прекурсоры. Появление таких методов связана с

масштабированием синтеза, затруднительным для метода горячей инжекции из-за ограничений на время смешивания реагентов. Для безинжекционных методов контроль пересыщения достигается повышением с заданной скоростью температуры системы, что активирует химические реакции прекурсоров, повышая концентрацию мономера и приводя к высокому пересыщению и быстрой нуклеации, а затем росту наночастиц. После первой публикации Y.C.Cao [80], группы данным методом получены высококачественные наночастицы CdS, CdSe и CdTe [81-84], а также ZnS, ZnSe и ZnTe [85-87]. В качестве катионного прекурсора используются карбоксилаты кадмия, в качестве анионного прекурсора – растворы элементарных халькогенов в октадецене. Выбор последних обусловлен простотой синтеза, заключающийся в добавлении порошка халькогена к раствору катионного прекурсора в начале синтеза и последующем нагреве, причем халькоген растворяется в октадецене по мере нагрева. Для синтеза сульфидов в качестве анионного прекурсора используются также тиолы [88-89].

Рассмотренные выше подходы приводят к росту сферических наночастиц, тогда как для изменения формы наночастицы требуются другие режимы роста. Можно упомянуть механизм ориентированного присоединения [90]. Другим вариантом является контроль скорости роста граней, имеющих разную энергию. По сравнению с "равновесными" наночастицами с почти «круглой» формой, наночастицы с сильно анизотропной формой имеют большую площадь поверхности и, соответственно большую энергию, что делает их метастабильными. что делает их метастабильными высокоэнергетическими формами. Таким образом, рост наночастиц сложной морфологии происходит в кинетическом режиме роста, в то время как равновесные наночастицы с формой, близкой к сферической, получаются в пределе медленного роста при термодинамическом режиме [42]. При низкой скорости роста образуются почти круглые наночастицы с широким распределением по размерам. При более высоких темпах роста наблюдается фокусировка размеров. Дальнейшее

увеличение скорости роста приводит к формированию метастабильных наночастиц с различной морфологией. При высоких скоростях роста в кинетически контролируемом режиме роста грани с высокой энергией растут быстрее, чем грани с низкой энергией, в результате чего кристалл ограняется более Другим медленно растущими гранями. важным фактором, промотирующим образование высокоанизотропных наночастиц, являются специфические лиганды, также изменяющие скорость роста граней в результате специфической адсорбции [91]. Как правило, такими лигандами являются алкилфосфоновые кислоты, промотирующие образование стержней и разветвленных наночастиц [92-93]. С их использованием получен ряд высококачественных наночастиц халькогенидов кадмия с анизотропной формой наностержней и производных от нее [94-97]. В основе эффекта лежит изменение скорости роста граней, определяемой прочностью связи лигандов с поверхностными атомами(ионами) кристаллической решетки, что должно быть отнесено к сродству к грани и селективности [98, 99] и стабильности грани [100], и плотностью покрытия поверхности лигандами. На примере селенида кадмия со структурой вюрцита в работе [100] было показано, что наиболее стабильной является неполярная грань {1120}. Для полярных граней наблюдается в условиях дефицита кадмия стабильность анионной грани $(000\overline{1})$, при избытке кадмия, наоборот, стабильна катионная грань (0001). Одновременно энергия адсорбции атомов селена максимальна для грани (0001), а кадмия – для грани $(000\overline{1})$. Перестройка поверхности грани (0001) при добавлении атома кадмия увеличивает энергетический выигрыш, в то время как образование вакансии не изменяет энергию адсорбции. Все вместе это увеличению скорости добавлении приводит к роста грани при адсорбированного атома и терминированию роста при формировании вакансии. Приведенные расчеты в итоге подтверждают имеющиеся ранее предположения [96, 101, 102] о преимущественном гомоэпитаксиальном росте полярных граней для наночастиц селенида кадмия со структурой вюрцита.

В работах [98-99] был проанализирован ряд модельных лигандов, представляющих фосфины, фосфоновые кислоты, карбоксильные кислоты и амины. Определялась прочность связи лигандов с набором граней структуры вюрцита: неполярной грани {1120}, анион-терминированной полярной грани (0001) и катион-терминированной полярной грани (0001). На полярной анионтерминированной грани ($000\overline{1}$) образуется связь, прочность которой возрастает для лигандов OPH₃<HCOOH<OPH₂OH <NH₃ <PH₃. Для неполярной грани {1120} прочность связи возрастает В ряду PH₃<OPH₃<HCOOH<NH₃<OPH₂OH. Таким же образом изменяется прочность связи лигандов с полярной катионной гранью (0001). Для полярной грани (0001) обнаружена селективность (преимущественное связывание) для лиганда фосфина. Для других лигандов показано преимущественное связывание с неполярной гранью {1120}. Полученные результаты для модельного лиганда OPH₂OH, соответствующего фосфоновым кислотам, показавшем максимальную прочность связывания и селективность с гранью {1120}, соотносится с экспериментом и соответствуют анизотропному росту полярных граней в кинетически контролируемом режиме, что приводит к росту наностержней. В то же время объемные лиганды триалкилфосфинов, имеющие высокое сродство и селективность по отношению к анионной грани (0001), адсорбируются с низкой плотностью покрытия и не способствуют анизотропному росту. Амины обладают сильным сродством, но низкой селективностью между двумя полярными плоскостями (0001) и (0001).

Отдельным вопросом является получение разветвленных наночастиц. Разветвленные наночастицы с четырьмя лучами – тетраподы, описаны для материалов A^{II}B^{VI}: CdS [103]; CdSe [104-105]; CdTe [52], ZnO [106], ZnS [107], ZnSe [108], а также Pt [109] и Fe₂O₃ [110]. Важным параметром, определяющим возможность формирования тетраподов, является политипия данного материала и разница энергий модификаций вюрцита и цинковой обманки. Для преимущественно ионных и ковалентных материалов разница энергий политипов достигает 10 мэВ/атом. Формирование разных политипов в

процессе роста при этом затруднительно. Для частично ионных халькогенидов кадмия и цинка энергии модификаций вюрцита и цинковой обманки близки ~ 1 мэВ/атом. Для халькогенидов кадмия становится возможно сосуществование и трансформация указанных кристаллических модификаций друг в друга, что обуславливает легкость формирования тетраподов. Для объяснения структуры тетраподов предложены модель множественного двойникования [92, 108] и модель политипов [52]. Модель множественного двойникования [92] предполагает, что ядро тетрапода образовано 8 доменами со структурой вюрцита, образующими октаэдр с четырьмя гранями (0001) и четырьмя (0001). В основе модели политипии лежит идентичность (111) грани цинковой обманки (0001)Упаковка цинковой обманки И грани вюрцита. термодинамически выше по энергии, но предпочтительна кинетически по сравнению со структурой вюрцита [42]. Это приводит к формированию октаэдрического ядра со структурой цинковой обманки при начальной высокой концентрации прекурсоров, что обеспечивает рост модификации вюрцита на грани (111). Неэквивалентность катионной грани (111) и анионной грани (111) приводит к тому, что только четыре из восьми {111} граней участвуют в росте лучей [96].

Стратегии коллоидного синтеза тетраподов, таким образом, базируются на сосуществовании для наночастиц А^{II}В^{VI} модификаций цинковой обманки и формирование зародышей наночастиц происходит вюрцита. Если В модификации цинковой обманки, то в условиях высокого пересыщения происходит рост лучей тетрапода в модификации вюрцита. То есть схема роста похожа на рост наностержней, только требуется подбор условий начального модификации формирования наночастиц В цинковой обманки, ЧТО представляет, однако, отдельную задачу. Авторы [111] использовали отдельно синтезированные наночастицы CdSe в модификации цинковой обманки, которые вводились как затравки для формирования на них лучей, что позволило получить тетраподы CdSe. Другие описанные в литературе данные сводятся к использованию алкилфосфоновых кислот, промотирующих рост

анизотропных лучей в модификации вюрцита, хотя X.Peng получил тетраподы CdTe с использованием олеиновой кислоты [93]. Помимо тетраподов халькогенидов кадмия синтезированы также октаподы [112] и сверхразветвленные наночастицы [113]. Подробное состояние исследований в области тетраподов, полученных в коллоидных системах, приведено в [5].

разнородных Формирование наночастиц, состоящих ИЗ доменов материалов, связано с образованием поверхности раздела между материалами, различающимися химической природой и кристаллической структурой. Рост таких нанорчастиц требует гетерогенного зарождения новой фазы. отличающегося от рассмотренного выше гомогенного зарождения. Стратегия синтеза при использовании гетерогенной нуклеации сводится к росту второго сформированных первого компонента предварительно зародышах на материала, так называемый рост на затравках ("seeded growth") [114]. Данный подход может рассматриваться как растворный аналог гетероэпитаксиального осаждения из газовой фазы.



Рис.5. Схематичное изображение различных вариантов гетерогенного осаждения в зависимости от соотношения поверхностных энергий материалов [114].

Процесс гетерогенного осаждения одного материала на поверхность другого сопровождается изменением свободной поверхностной энергии Гиббса [114]:

 $\Delta G_s = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2}, \tag{1}$

где γ_1 и γ_2 – поверхностные энергии непосредственно самих материалов, $\gamma_{1,2}$ – энергия границы раздела "материал 1 – материал 2".

В случае, когда поверхностная энергия осаждаемого вещества меньше, чем у материала, на который происходит осаждение (субстрата), т.е. $\gamma_2 < \gamma_1$, и имеется хорошее согласование параметров кристаллических решеток (у1,2 мала), наблюдается послойное осаждение, приводящее к равномерному непрерывному покрытию субстрата (рис. 5, а) [114], соответствующее режиму роста Франка - ван дер Мерве. В случае осаждение на субстрате в форме наночастиц происходит либо формирование целостной оболочки, либо покрытие одной из граней в зависимости от размера наночастиц. Напротив, если поверхностная энергия осаждаемого материала выше, чем у материала субстрата ($\gamma_2 > \gamma_1$), или велико рассогласование параметров решеток, то происходит рост изолированных островков, ориентированных таким образом, чтобы уменьшить площадь поверхности раздела – режим роста Фольмера – Вебера (рис. 5, б). В случае наночастиц данный случай реализуется в росте островков осаждаемого материала, покрывающего одну из граней. Возможен также и третий промежуточный случай – на ранних стадиях происходит послойный рост, который, по достижении критической толщины осажденного слоя, сменяется образованием разрозненных островков для минимизации поверхностной энергии (рис. 5, в) - режим роста Странского - Кастранова. Этот механизм реализуется в случае $\gamma_2 < \gamma_1$, однако параметры кристаллических решеток в достаточной степени рассогласуются (у1,2 велика). Различные варианты мультикомпонентных наночастиц (в англоязычной литературе nanocrystal heterostructures), полученных при реализации рассмотренных выше механизмов коллоидного роста, рассмотрены в обзорах [8, 114-119].

Другим вариантом стратегии синтеза мультикомпонентных наночастиц

типа "ядро/оболочка" заключается в последовательной адсорбции и реакции катионных и анионных слоев (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, SILAR) [120-121]. Данный метод предполагает послойное формирование оболочки. Методология SILAR для синтеза наночастиц аналогична методу молекулярного наслаивания, предложенному в работах В.Б. Алесковского [122] и используемому для синтеза планарных структур, например, сверхрешеток [123]. Некоторые примеры применения метода SILAR для синтеза наночастиц ядро-оболочка приведены в работах [120, 124].

Выбор лигандов, используемых в коллоидном синтезе, во многом определяют конечный размер и форму наночастиц. Непосредственно в ходе роста лиганды промотируют рост определенных граней, определяя форму наночастиц. Лиганды, используемые для модификации наночастиц после синтеза, обеспечивают как новые свойства, так и повышенную коллоидную стабильность. Вклад лигандов в свойства и их использование для модификации наночастиц отражено в обзорах [7, 125]. Типичными якорными группами лигандов, стабилизирующими разные классы наночастиц, являются: -SH, металлических наночастиц – -COOH, $-NH_2$. -PR₃: для для полупроводниковых наночастиц – -SH, -COOH, -PO(OR)₂, O=PR₃; для оксидных наночастиц - -OH, -COOH, -NH₂, -PO(OR)₂ [7]. Взаимодействие между поверхностью наночастицы и головной группой лиганда может быть рационализировано с использованием классификации ковалентных связей [126], адаптированной для наночастиц в работах J.Owen [127-128] с выделением лигандов L-, X- и Z-типов. Лиганды L-типа являются нейтральными двухэлектронными донорами с неподелённой электронной парой, которые дативно координирует поверхностные атомы металлов. Амины (RNH₂), фосфины (R₃P) и фосфиноксиды (R₃PO) являются примерами лигандов L-типа. Лиганды X-типа в нейтральной форме имеют нечетное количество электронов и требуют одного электрона от участка поверхности наночастицы для образования двухэлектронной ковалентной связи. Примеры лигандов Х-типа включают карбоксилаты (RCOO⁻), тиолаты (RS⁻) и

фосфонаты (RPO(OH)O⁻), а также неорганические анионы (такие как Cl⁻, $InCl_4$ ⁻, AsS_3^{3-}). Нуклеофильные лиганды L- и X-типа связываются с электрофильными участками поверхности с выраженной кислотностью Льюиса, которыми являются частично координированные катионы металла на поверхности. Напротив, электрон-обогащенные участки (анионы халькогена или кислорода), являющиеся основаниями Льюиса, взаимодействуют с лигандами Z-типа, такими как Pb(OOCR)₂ или CdCl₂, которые связываются через атом металла, являющийся акцептором двух электронов [127]. Эффективность обмена лигандов будет следовать сродству лиганда к поверхности наночастицы, определяющего прочность связывания лиганда с поверхностью [129] и в определенной степени коррелирующего с принципом ЖМКО [130] применительно к поверхности наночастицы [131], стерическим факторам, связанным с размером посадочного места [132-133] и хелатному эффекту [134] для полидентатных лигандов.

2.3. Полупроводниковые гетеропереходы и особенности свойств наночастиц "ядро/оболочка".

Наночастицы, включающие в себя гетеропереходы полупроводник1/ полупроводник2, В англоязычной литературе называются «colloidal nanocrystall heterostructures». Такие наночастицы (или, скорее, наноструктуры) более две И полупроводниковые части различных по составу полупроводников, эпитаксиально связанные ПО определенным кристаллографическим плоскостям. В первую очередь необходимо упомянуть широко встречающийся тип наночастиц «ядро/оболочка» с оболочкой широкозонного полупроводника, покрывающего ядро, имеющее меньшую ширину запрещенной зоны [118, 135]. Такие наночастицы имеют высокий квантовый выход люминесценции за счет пассивации поверхностных дефектов ядра при формировании оболочки. Хронологически в первую очередь были предложены наночастицы «ядро/оболочка» на основе селенида кадмия CdSe/CdS и CdSe/ZnS с тонкой ~ 1 нм оболочкой [136-139].
Дальнейший перебор полупроводниковых составов привел к усложнению зонной структуры И получению наночастиц «ядро/оболочка» с пространственным разделением фотовозбужденных носителей заряда. Хронологически первыми группа проф. Bawendi продемонстрировала наночастиц «ядро/оболочка» CdTe/CdSe с пространственным разделением носителей заряда [140]. Пространственная разделение носителей заряда, обусловленное зонным строение гетероперехода, приводит к тому, что фотовозбужденные электрон и дырка расположены в разных частях наночастицы.



Рис.6. (а-г) Зонные диаграммы различных типов гетеропереходов [142]. (д) Положение валентных зон и зон проводимости ряда полупроводников относительно уровня электрона в вакууме [118].

Полупроводниковый гетеропереход представляет собой контакт (как правило эпитаксиальный) двух различных по химическому составу полупроводников [21, 141]. Для идеального гетероперехода на границе раздела эффективные массы носителей, их подвижности, структура энергетических зон и ширина запрещенной зоны меняются скачком. Основной характеристикой гетероперехода является разрыв энергетических зон на границе. По знаку и величине разрыва зон можно классифицировать следующие типы гетеропереходов (рис.6, *а-г*) [142-143]:

- Охватывающий гетеропереход — тип I гетероперехода. В данном случае гетеропереход образован двумя полупроводниками с различающийся

шириной запрещенной зоны, разрывы зоны проводимости ΔE_c и валентной зоны ΔE_v имеют разные знаки.

- Ступенчатый гетеропереход — тип II гетероперехода. В данном случае гетеропереход образован двумя полупроводниками с сопоставимой шириной запрещенной зоны, разрывы зоны проводимости ΔE_c и валентной зоны ΔE_v имеют один знак.

Помимо вышеуказанных, можно дополнительно выделить еще 2 типа более редко встречающихся гетеропереходов: тип III, в случае которого величины разрывов зон превышают соответствующие ширины запрещенных зон, в результате чего зоны не перекрываются (например, InAs-GaSb), и тип IV, для которого один из контактирующих полупроводников имеет является бесщелевым, а второй имеет конечную ширину запрещенной зоны (например, HgTe-CdTe). Такие материалы интересны для реализации экзотических состояний (топологические изоляторы, металлические состояния на гетерогранице), но о реализации таких гетеропереходов в полупроводниковых наночастицах сведений не найдено. Положения краев зон различных полупроводников относительно уровня вакуума, исходя из данных работы [118], показаны на рис.6д. Данная диаграмма дает возможность наглядно определить тип гетероперехода для выбранной пары полупроводников. Заметим, что в случае материалов А^{II}В^{VI} (выделены голубым цветом) могут быть реализованы как гетероперехода типа I, так и типа II.

Среди тонкопленочных гетероструктур на основе халькогенидов кадмия можно выделить гетероструктуры CdTe/CdS, широко изучаемые в качестве материала для солнечных батарей. [145]. Ширина запрещенной зоны объемного теллурида кадмия отвечает максимуму эффективности фотовольтаических пребразователей. В составе гетероструктуры слой CdTe представляет р-область, а сульфид кадмия – n-область, формирую в области гетероконтакта p-n переход.

Рассмотренная выше классификация гетеропереходов I и II типов может быть адаптирована для полупроводниковых наночастиц, включающих гетеропереход, как мы рассмотрели в [13], следуя более ранним работам группы проф. В.И.Климова [146-148].

Для начала следует указать, что уменьшение размеров частицы полупроводника менее размера экситона Бора приводит к вырождению непрерывного (степенного) спектра плотности состояний в дискретные уровни, энергии которых для одномерной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками (уровни размерного квантования) следуют соотношению:

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \tag{2}$$

где h – постоянная Планка, m – масса носителя заряда (электрона или дырки), L – размер потенциальной ямы (частицы), n – номер уровня (главное квантовое число). Для полупроводника энергии размерных переходов (в первом приближении без учета электростатических эффектов) будут определяться уровнями размерного квантования электрона и дырки, т.е.

$$E_n = E_g + \frac{h^2}{8\mu L^2} n^2$$
(3)

где µ – приведенная масса электрона и дырки, *E_g* – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника.

В соответствии с типами гетеропереходов, можно выделить типы пространственной локализации электрона и дырки, которая зависит от положения уровней размерного квантования в наночастице и разрывов зон объемного гетероконтакта полупроводников, как показано на рис.7. Для наночастицы с гетеропереходом типа I, если уровни размерного квантования имеют энергию, меньшую величины разрывов зон (рис.7, а), оба носителя заряда локализованы в ядре, т.е. не разделены в пространстве (локализация I). ситуация наблюдается типа Аналогичная наночастиц с ДЛЯ гетеропереходом типа II, если уровни размерного квантования имеют энергию, большую величины разрывов зон (рис.7, в), при этом оба носителя заряда локализованы в ядре наночастицы, т.е. не разделены в пространстве

(локализация типа I). Для наночастицы с гетеропереходом типа I, если один уровень размерного квантования имеет энергию, меньшую соответствующей величины разрыва зон, а другой – меньшую величину (рис.7, б), то один носитель заряда делокализован по всей наночастице, а другой локализован в ядре, т.е. носители частично разделены в пространстве (локализация квазитипа II). И, наконец, для наночастиц с гетеропереходом типа II, если уровни размерного квантования имеют энергию, меньшую величины разрывов зон (рис.7, г), то один носитель заряда локализован в оболочке, а другой локализован в ядре, т.е. носители полностью разделены в пространстве (локализация типа II).



Рис. 7. Варианты локализации носителей заряда для наночастиц "ядро/оболочка" с гетеропереходами типа I (а, б) и типа II (в, г). Локализация (а) - тип I, (б) - - квазитип II, (в), тип I (г) - тип II. Сплошными линиями (1) показаны края зоны проводимости и валентной зоны для объемных полупроводников, формирующих наночастицу. Пунктирными линиями (2) показано энергетическое положение квантово-размерных уровней электрона и дырки, а также соответствующие волновые функции носителей заряда (3). Короткий пунктир – гид для глаз, показывающий размеры ядра и оболочки.

Необходимо заметить, что при увеличении размеров наночастицы с гетеропереходом типа I сначала наблюдается локализация типа I, затем квазитипа II (если есть разница в величинах разрывах зон или массе электрона и дырки). При увеличении размеров наночастицы с гетеропереходом типа II сначала наблюдается локализация типа I, затем типа II.

Исходя из факта смены типов локализации при протяженности областей гетероперехода в наноразмерном случае могут быть реализованы более сложные случи смены режимов локализации, продемонстрированные для так называемых "инвертированных" наночастиц ядро/оболочка, в которых ядро широкозонного полупроводника покрыто оболочкой узкозонного, например, ZnSe/CdSe [149-150]. Анализ спектров поглощения показал тип I локализации для достаточно тонкой оболочки CdSe, который сначала сменяется типом II при увеличении толщины оболочки и затем снова возвращается тип I локализации при дальнейшем увеличении толщины. Моделирование интеграла перекрытия Θ^2 волновых функций электрона (ψ_e) и дырки (ψ_e), выступающего в качестве характеристики пространственного разделения носителей заряда, подтвердило смену типов локализации для данного типа наночастиц [149].

Помимо толщины, на электронную структуру наночастиц "ядро/оболочка" будут оказывать механические напряжения, вызываемые рассогласованием параметров элементарных ячеек контактирующих полупроводников, что было рассмотрено в [151-153]. Иллюстрацией могут служить наночастицы "ядро/оболочка" CdTe/ZnSe. В случае объемных кристаллов гетеропереход CdTe/ZnSe отвечает типу I. Формирование наночастицы "ядро/оболочка" при эпитаксиальном наращивании оболочки ZnSe приводит к сжатию ядра CdTe. Данные деформации сопровождаются изменением относительного положения краев зон проводимости и валентной зоны, что приводят к смене типа локализации на тип II и уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны.

В результате формирования типа II локализации носителей заряда возникают следующие эффекты: уменьшается сила осциллятора перехода, уменьшается эффективная ширина запрещенной зоны и возникают области нескомпенсированного заряда, приводящие к возникновению встроенного электрического поля. Уменьшение силы осциллятора перехода было продемонстрировано для наночастиц ZnSe/CdSe [149] при увеличении

толщины оболочки CdSe. В спектрах поглощения исчезала выраженная полоса размерного поглощения, трансформируясь в бесструктурный "хвост" поглощения, что соответствует пространственному разделению зарядов Аналогичный эффект наблюдался для наночастиц ядро/оболочка CdTe/CdSe [139], CdS/ZnSe [154], CdTe/CdS [155]. Уменьшение интеграла перекрытия приводит также к увеличению времени излучательной рекомбинации по сравнению с типом I наночастиц ядро/оболочка [146, 150], причем как правило наблюдается мультиэкспоненциальный характер кинетики люминесценции [156]. Полоса люминесценции при формировании типа II локализации испытывает сильный батохромный сдвиг, причем результирующая энергия перехода меньше, чем ширина запрещенной зоны образующих гетеропереход полупроводников. Это отвечает непрямому переходу, причем его энергия определяется разностью энергетических положений дна зоны проводимости полупроводника с меньшим сродством к электрону и потолка валентной зоны для полупроводника с большим сродством к электрону.

Пространственное разделение фотовозбужденных зарядов приводит к появлению нескомпенсированных областей заряда при фотовозбуждении при локализации типа II, что оказывает существенное влияние на поведение мультиэкситонов в наночастице [146, 157]. Расчеты показали, что в наночастицах "ядро/оболочка" с разделением носителей заряда энергия кулоновского взаимодействия биэкситона положительна и может достигать значений порядка 100 мэВ [146]. В таких условиях может быть достигнут эффект вынужденного излучения в одноэкситонном режиме, что что интересно для создания лазеров на квантовых точках [147, 148].

В ряде работ группы проф. Scholes объясняются некоторые свойства наночастиц "ядро-оболочка" с типом II локализации с точки зрения системы донор-акцептор, используя подход теории переноса заряда Маркуса-Хаша, включая реорганизацию среды и образование состояния с переносом заряда [158-162], что проиллюстрировано на рис.8. В случае пространственного разделения фотовозбужденных зарядов возбужденное состояние переходит в

состояние с пространственно-разделенными носителями заряда, после чего носители заряда рекомбинируют.



Рис. 8. Кривые свободной энергии в конфигурационных координатах для наночастиц CdTe/CdSe. Показаны энергии различных переходов: изменение свободной энергии при переносе заряда (ΔG_{ET}^{0}), при возбуждении (ΔG_{CdTe}^{0}) и релаксации (ΔG_{CT}^{0}) электрона; ε_{CdTe}^{max} , ε_{CT}^{max} - энергия экситонной полосы люминесценции, и полосы, отвечающей пространственно-разделенным носителям заряда; λ_{CT} - энергия реорганизации среды при переносе заряда.

Помимо наночастиц с гетеропереходом типа II, ряд интересных эффектов при фотовозбуждении может быть достигнут в режиме локализации квазитипа II для наночастиц CdSe/CdS с "гигантской" оболочкой [163-165], толщина которой составляет 10 нм и более. В случае высококачественных наночастиц данного типа наблюдается резкое увеличение формирование биэкситона [166], высокий квантовый выход, приводящий к моноэкспоненциальному поведению кинетики люминесценции [165], отсутствии эффекта мерцания [163-164], высокая фотостабильность [167]. Все это представляет интерес для электролюминесцентных устройств [168] и лазеров [169-170].

Помимо сферических наночастиц ядро-оболочка, описан ряд анизотропных наночастиц, состоящих из блоков разных полупроводников.

Продемонстрировано формирование наночастиц с морфологией тетрапода за счет различных вариантов роста лучей халькогенидов кадмия со структурой вюрцита на затравочных наночастицах со структурой сфалерита (CdSe, CdTe, ZnTe) [171], позволяющие реализовать морфологию тетрапода. Авторами [52] показано, что быстрый анизотропный рост лучей CdS на затравочных наночастицах CdSe со структурой вюрцита приводит к формированию нанострежней, а в случае наночастицах CdSe со структурой сфалерита [46] образуются тетраподы. В работе также удалось реализовать направленный рост лучей CdS и CdTe на ядрах CdTe и CdSe со структурой вюрцита при многократной инжекции прекурсоров и получить наночастицы CdS/CdTe/CdS CdTe/CdSe/CdTe И с морфологией наностержня, демонстрирующие оптические свойства, характерные для наночастиц с пространственным разделением носителей заряда. В работе [171] показано влияние размера затравочных наночастиц на направление роста лучей и морфологию конечных наночастиц с морфологией стержней и тетраподов. Различные варианты тетраподов гетероструктурированных тетраподов на основе халькогенидов кадмия рассмотрены в [50]. С точки зрения оптических свойств отличием анизотропных наночастиц от сферически-симметричных является наличие внутреннего поля, обусловленного пространственным носителей заряда [173]. Это приводит к разделением значительной зависимости оптических свойств таких наночастиц от внешних воздействий, например, электрического поля [174-175] или окружающих условий, например, от диэлектрической проницаемости растворителя [161].

2.4. Особенности синтеза и свойств двумерных полупроводниковых наночастиц.

Интерес к двумерным полупроводниковым системам возник с развитием методов эпитаксиального роста тонких пленок. Развитие техники молекулярно-лучевой эпитаксии позволило получать на кристаллических подложках пленки полупроводников с толщиной, контролируемой на уровне

единиц нанометров. В 70-х годов появились работы [176], экспериментально подтверждающие проявление размерных эффектов, предсказанных для полупроводниковых квантовых ям, что обусловило бурный рост интереса к квантовым ямам и сверхрешеткам [177]. С тех пор ультратонкие пленки полупроводников продолжают активно исследоваться и уже нашли свое практическое применение в лазерах на квантовых ямах и инфракрасных детекторах [140].

Дальнейший взрывной рост интереса к двумерным материалам связан с открытием графена [178], далее трансформировавшийся в исследования графена и его производных графена (графен оксид, восстановленный графен оксид) и слоистых дихалькогенидов переходных металлов [12, 179-181]. Семейство 2D материалов в 2010 – 2020 гг. существенно увеличилось и к настоящему времени включает в себя разнообразные по своей природе материалы: фосфорен, аналог графена, состоящий из атомарно-тонких слоев фосфора [182-183]; группа материалов с общим названием MXenes, включающие двумерные карбиды, нитриды и карбонитриды [184-185]; нитрид бора [186]; слоистые полупроводниковые халькогениды GaS, GaSe, SnS₂ [187-188]; слоистые оксиды и гидроксиды переходных металлов [189-192]. Возникающие в двумерных материалах новые эффекты, связанные с экстремально высокими подвижностями [178], поведением безмассовых носителей заряда [193], переходу от непрямозонного к прямозонному электронному спектру [194] при уменьшении толщины до одного монослоя, представляют как фундаментальный интерес, так и могут иметь практические приложения, например, атомно-тонкие светоизлучающие устройства [195], фотовольтаические И пьезоэлектрические преобразователи [196-197], быстродействующие фотодетекторы и транзисторы [198-200].

Двумерные или квазидвумерные полупроводниковые наночастицы среди полупроводниковых наночастиц с другими типами морфологии являются наименее изученными и хронологически были получены позже остальных типов наночастиц, если рассматривать коллоидный рост

квазидвумерных наночастиц материалов с изотропной структурой. Как отдельное направление здесь можно выделить эксфолиацию (расщепление, top-down подход) как метод синтеза двумерных материалов, включая механическую [201] и растворную [202] эксфолиацию, как правило исходя из слоистых соединений, однако в 2012 году на примере ZnSe была принципиальная продемонстрирована применимость для неслоистых соединений [203]. Коллоидный рост наночастиц с морфологией, близкой к двумерной, из бинарных прекурсоров (bottom-up подход) требует нарушения изотропной симметрии при зародышеобразовании/росте и может быть индуцирован, согласно авторам [6] вследствие следующих условий: образование дефектов, рост материалов с анизотропной кристаллической структурой, самосборка, влияние лигандов.

Образование дефектов двойникования на этапе зародышеобразования рассматривается как причина роста ряда металлических наночастиц (Au, Ag) пластинчатым габитусом [204-205]. Коллоидный с рост наночастиц соединений с выраженно анизотропной кристаллической решеткой в первую очередь описан для слоистых дихалькогенидов переходных металлов, например нанолистов TiS₂, ZrS₂, HfS₂ [206] или WS₂, WSe₂, MoSe₂ [206, 207] текущее состояние суммировано в обзоре [208]. Другой важный класс соединений, полупроводники A^4B^6 , имеющие структуру типа CdI_2 для дихалькогенидов орторомбическую олова или структуру для монохалькогенидов германия и олова (GeS, GeSe, SnS и SnSe) также может быть получен в виде нанолистов [209-211]. Как правило, во всех описанных случаях, синтез проводился прямым взаимодействием прекурсора металла (карбонилы, иодиды) и прекурсора халькогена в высокипящем растворителе в поверхностно-активных веществ (олеиновая присутствии кислота, олеиламин). Однако неэффективность пассивации координационнонасыщенной поверхности дихалькогенидов металлов приводила к росту нанолистов с неравномерной толщиной (как правило, более чем один монослой), существенной агрегации и плохой латеральной огранке.

Другим механизмом роста наночастиц с двумерной морфологией является самосборка по механизму селективного присоединения достаточно больших блоков материала, как правило с размерами единиц нм, т.е. селективного присоединения наночастиц. Такой механизм характерен для формирования нанолистов халькогенидов свинца [212]. Как правило, схема синтеза требует достаточно большого избытка прекурсора свинца, что приводит к нуклеации небольших (< 3 нм) наночастиц PbS, самосборка которых индуцируется присутствием хлоралканов в реакционной смеси, приводя к двумерному селективному присоединению наночастиц вдоль направлений [220] и формирование нанолистов с толщиной от 2 до 50 нм и латеральным размером до 10 мкм [213-214]. Другим примером является работа группы по руководством N.A.Kotov, в которой показано формирование протяженных нанолистов CdTe вследствие самосборки предварительно полученных наночастиц CdTe, что инициировалось укорочением длины стабилизирующего лиганда [215].

Наиболее интересным представляется метод роста под влиянием лигандов, позволивший получить квазидвумерные наночастицы халькогенидов кадмия со структурой вюрцита или цинковой обманки с толщиной единиц выраженными экситонными эффектами, HM И подтверждающими двумерную электронную структуру [216-219]. Данный подход был предложен в работе T.Huyenon для квазидвумерных наночастиц CdSe со структурой вюрцита [220] и затем в работах W.Buhro для нанолент CdSe со структурой вюрцита [221-222] и В. Dubertret для нанопластинок CdSe со структурой цинковой обманки [223-224]. Можно отметить более ранние попытки получить нанолисты А^{II}В^{VI} темплатным методом [225].

Для получения двумерных наночастиц CdSe со структурой вюрцита группой Т. Нуеоп использовался метод синтеза в мягких условиях при образовании темплата молекул лигандов [220, 226]. Контроль взаимодействия между органическими слоями в двумерном темплате алкиламинного комплекса хлорида кадмия (II) позволил получить не только отдельные

нанолисты CdSe, но и ламеллярные структуры из нанолистов CdSe (рис.9). Синтез нанолистов CdSe со структурой вюрцита осуществлялся исходя из алкиламинного комплекса хлорида кадмия (II) и селенокарбамата при 70°, что существенно ниже температур, при которых получают другие типы наночастиц селенида кадмия.



Рис. 9. Схема синтеза отдельных двумерных наночастиц CdSe (нижний ряд) и ламеллярных структур из нанолистов CdSe (верхний ряд), описанного в работе [226].

Комплексы галогенидов кадмия с диаминами образуют цепочки чередующихся галогенидов кадмия и мостиковых молекул диамина, между собой такие цепочки связываются в слоистые структуры за счет водородных связей между атомами водорода в молекулах диаминов и атомами галогена [227]. Аналогичным образом $[CdCl_2(RNH_2)_2]$ комплекс формирует ламеллярную структуру из связанных за счет Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия углеводородных хвостов амина двумерных сеток хлорида кадмия и молекул алкиламина, которая в работе [226] выступала в качестве мягкого темплата. Для того, чтобы ослабить взаимодействие между нанолистами в ламеллярной структуре и получить отдельные двумерные наночастицы CdSe, авторы использовали смесь октиламина и олеиламина (OLA). Жесткие и объемные углеводородные цепи олеиламина позволили усилить стерическое отталкивание органических слоев, тем самым ослабить взаимодействие между нанолистами CdSe, что позволило под действием ультразвука эти слабо связанные ламеллярные структуры расщепить до отдельных двумерных наночастиц. Полученные таким образом двумерные наночастицы CdSe имеют длину 200-300 нм и ширину около 100 нм с толщиной нанолиста CdSe около 1.4 нм. Результаты анализа кристаллической структуры показали, что нанолисты CdSe имеют структуру вюрцита, причем основания двумерной наночастицы параллельны направлению [1120], а рост происходит вдоль направлений [0001] и [1100]. Темплатный метод был адаптирован для синтеза нанолистов CdTe [226] и CdS [228] со структурой вюрцита, например нанолисты CdTe получены в результате реакции между алкиламинным комплексом хлорида кадмия (II) и бис-(трет-бутил-диметилсилил)теллуридом. Также описан рост легированых катионами двухвалентного марганца нанолистов CdSe со структурой вюрцита, что представляет интересный объект для спинтроники [229].

Одновременно с работами Т. Нуеоп, посвященными синтезу нанолистов CdSe, группе под руководством W. Burho удалось получить наноленты CdSe [221], исходя из комплекса ацетата кадмия с октиламином и селеномочевины. Наноленты CdSe структурно подобны нанолистам, описанным выше, а их квантовый выход может достигать 30%, что существенно превышает 0,1-0,3%, наблюдаемые в случае квантовых нитей CdSe подобных размеров [230-231]. Как было показано в работах [221, 226, 232] формирование нанолент и нанолистов CdSe происходит по одному механизму - за счет ассоциации кластеров (CdSe)₁₃. Образующиеся на первой стадии кластеры (CdSe)₁₃ за счет самосборки, протекающей внутри слоев двумерного темплата, выстраиваются в двумерные структуры, которые затем при рекристаллизации превращаются в нанолисты или наноленты той же морфологии, что и исходный ассоциат кластеров (рис.10).



Рис. 10. Механизм формирования нанолистов CdSe [221].

Синтез квазидвумерных наночастиц CdSe со структурой цинковой обманки, разработанный B.Dubertret с коллегами [223], представляет собой модификацию неинжекционной методики, предложенной Ү. Сао для получения сферических наночастиц со структурой сфалерита [79]. Введение ацетата кадмия в реакционную среду блокирует рост формирующихся определенном кристаллографическом направлении, зародышей В что Такое формирование нанопластинок. блокирование промотирует синтетически достигается быстрым введением ацетата кадмия в реакционную среду, содержащую длинноцепочечную соль кадмия (как правило, миристат кадмия) и прекурсор халькогена (как правило, раствор элементарного селена в октадецене) на этапе начала роста наночастиц. Авторами [233-234] установлено, что квазивумерные наночастицы CdSe со структурой цинковой обманки представляют собой пластинки, боковые грани которых образованы плоскостями {220}, а основания перпендикулярны направлению [001] и базальные плоскости нанопластинки представляют собой полностью кадмиевые плоскости (рис.11, а). Для нанопластинок со структурой вюрцита, напротив, базальные плоскости являются неполярными анион-катионными и перпендикулярны направлению [11-20], как показано на рис.11 (б). Оптимизация синтетической процедуры позволила также получить нанопластинки CdS и CdTe [235-236]. Толщина квазидвумерных наночастиц CdSe строго кратна целому числу монослоев (под монослоем понимается слой Cd-Se, puc.11a), были описаны нанопластинки (популяции нанопластинок со строго одинаковой толщиной) с толщинами 3.5 – 8.5 монослоев [219, 237-239].

Образование популяции с толщиной 2.5 монослоя наблюдалось только спектроскопическим методом [224] как примесь к другим популяциям.

В работе [233] описаны три возможных механизма формирования нанопластинок, представленные на рис. 11 (в). Один из возможных вариантов формирования нанопластинок - рост за счет самосборки (*oriented attachment*) элементарных кристаллических зародышей, образующихся в реакционной смеси, (путь 3), что наблюдается в случае нанолистов PbS [212].



Рис. 11. Предполагаемая кристаллографическая ориентация квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия со структурой цинковой обманки (а) и вюрцита (б) [217]. (в) Схематическое изображение различных механизмов формирования двумерных наночастиц [233].

Третьим вариантом является непрерывный рост (*continuous growth*). Формирование аизотропных частиц при введении ацетата кадмия объясняется блокированием роста граней (001) или (111), что требует дальнейшего уточнения.

Высокая однородность наночастиц по толщине обуславливает наличие узких полос в спектрах поглощения и люминесценции. Так ширина полосы фотолюминесценции на полувысоте для нанопластинок CdSe толщиной 5.5 монослоя как для анамбля, так и для единичной наночастицы составляет при комнатной температуре 35 мэВ (10нм) [240], в том числе из-за слабого экситон-фононного взаимодействия [241], а энергия связи экситона составляет 170 мэВ [242]. Также отмечается отсутствие Стоксова сдвига, быстрое время

рекомбинации [243] высокие коэффициенты линейного и нелинейного поглощения [244-245], высокие квантовые выходы фотолюминесценции, достигающие 30-40% [224], в то время как квантовый выход сферических CdSe превышает [246-247]. наночастиц не нескольких процентов Аппроксимация зависимости энергии оптических переходов от толщины двумерных наночастиц CdSe, CdS и CdTe со структурой сфалерита 8-зонным приближением kp-метода с учетом непараболичности законов дисперсии в валентной зоне и зоне проводимости [224] позволила получить хорошее согласие экспериментальных данных с расчетом. Это подтверждает, что нанопластинки со структурой сфалерита представляют собой атомно-гладкие полупроводниковые квантовые ямы, чьи электронные свойства определяются толщиной. Дальнейшее увеличение квантового выхода практически до 100% было достигнуто созданием наночастиц ядро/оболочка CdSe/CdS покрытием базальных плоскостей нанопластинок CdS [248-250]. Помимо гетероструктур ядро/оболочка описаны также нанопластинки типа ядро/корона [251-254], в которых центральная область в нанопластинке окружена областью другого полупроводника, что приводит к переносу либо энергии для систем CdSe/CdS, либо CdTe/CdSe. Высокие заряда для систем квантовые выходы люминесценции, рекордно узкие полосы люминесценции нанопластинок позволили использовать их В качестве материала для создания светоизлучающих диодов [255], транзисторов [256], фотодетекторов [257]. Существенное подавление оже-рекомбинации [258-259] вследствие двумерной электронной структуры позволило наблюдать в нанопластинках лазерную генерацию [260-263], существенно снизив порог генерации.

2.5. Постановка задач работы.

Анализ литературы показывает, что полупроводниковые наночастицы привлекают к себе большой интерес, как это демонстрируется огромным числом статей, посвященных этим объектам. В первую очередь это касается наночастиц на основе бинарных полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI} как

проявляющих наиболее выраженные и управляемые размерные эффекты, характеризующиеся достаточно узкими и контролируемыми полосами поглощения и эмиссии, что обуславливает возможность их практического использования. Переход к более сложным объектам, полупроводниковым наноструктурам, дает дополнительные степени контроля свойств, однако требует одновременного задания состава и размера с точностью единиц нанометров. Выбор в настоящей работе в качестве объекта исследования наноструктур полупроводник1/полупроводник2 И атомно-тонких наноструктур позволяет рассмотреть вопросы, связанные с возможностью прецизионного контроля границ раздела полупроводник1/полупроводник2 и полупроводник/лиганд. Данные наноструктуры синтезированы на основе полупроводниковых соединений А^{II}В^{VI}, что во многом определялось возможностью гетероэпитаксии между различными их представителями в силу малого рассогласования параметров кристаллической решетки, а также удачным набором значений энергии сродства к электрону, позволяющим реализовать гетеропереходы как I типа, так и II типа для изокатионных гетеропар. В работе выбрана единообразная схема роста в системе ацетат кадмия (ацетат цинка) – октадецен (дифениловый эфир) – олеиновая кислота для синтеза всех рассматриваемых наночастиц и наноструктур.

Практическое использование люминесцентных материалов на основе наночастиц полупроводниковых соединений А^{II}В^{VI} требует подходов к заданию спектрального положения размерных полос поглощения И люминесценции в широком диапазоне и уменьшения ширины полос. Анализ данных литературы показывает, что эти задачи могут быть решены для полупроводник1/полупроводник2 наноструктур И квазидвумерных наноструктур. Среди описанных литературе В наноструктур полупроводник1/полупроводник2 в первую очередь внимание уделялось наночастицам типа ядро/оболочка с гетеропереходом I типа, позволяющим увеличить эффективность люминесценции. В тоже время наноструктуры с типом II гетероперехода, позволяющие реализовать пространственное

фотовозбужденных разделение зарядов И варьировать энергию люминесценции за пределами ширины запрещенной зоны, описаны в существенно меньшей степени. Не ясным остается вопрос о путях синтеза и свойствах таких объектов для анизотропных наночастиц, особенно с точки особенностей зрения возможности создания И эпитаксиального полупроводник1/полупроводник2. В гетероконтакта квазидвумерных наноструктур описан класс нанопластинок на основе халькогенидов кадмия, демонстрирующих уникальный набор узких полос люминесценции и высоких коэффициентов поглощения. Уменьшение толщины приводит к усилению размерных эффектов, однако синтез и свойства атомно-тонких представителей описаны в меньшей степени, либо не представлены вовсе. В большинстве случаев описанные квазидвумерные наночастицы имели латеральные размеры порядка десятков нанометров, что не позволяет реализовать в полной мере двумерный режим для экситонов. Все это требует решения задачи синтеза атомно-тонких наночастиц с протяженными латеральными размерами. Имеющееся сведения об оптических свойствах показывают, ЧТО квазидвумерные наночастицы демонстрируют дискретный набор полос поглощения и люминесценции. Проблема плавной регулировки спектрального положения, в тоже время, может быть решена за счет создания твердых сведения о возможности растворов. Однако синтеза квазидвумерных наночастиц твердых растворов отсутствовали. Не известными остаются и свойства границ полупроводник/лиганд в атомно-тонких наночастицах.

Вышеуказанные проблемы требуют решения задачи разработки физикихимических основ направленного формирования полупроводниковых наноструктур на основе бинарных соединений А^{II}В^{VI} с границами раздела полупроводник1/полупроводник2 и полупроводник/лиганд в коллоидных системах и анализа взаимосвязи размеров, состава, кристаллической структуры и оптических свойств. В настоящей работе решение данной задачи последовательно рассмотрено для наночастиц халькогенидов кадмия с различной морфологией, наноструктур полупроводник1/полупроводник2 на

основе $A^{II}B^{VI}$ с эпитаксиальным гетеропереходом, распределенных наноструктур на основе нанокристаллических оксидных матриц, сенсибилизированных наночастицами CdSe и CdSe/CdS и атомно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия.

3. Наночастицы халькогенидов кадмия различной формы.²

Настоящий раздел посвящен разработке синтетических подходов к получению, а также исследованию свойств наночастиц халькогенидов кадмия различной морфологии (сферические наночастицы CdS, CdSe и CdTe; разветвленные наночастицы - тетраподы CdTe и CdSe; нанопластинки CdSe) с заданным размером, распределением размеров и формой коллоидным методом с использованием неполярных высококипящих некоординирующих растворителей при повышенных температурах в присутствии поверхностноактивных веществ. Для синтеза всех рассмотренных наночастиц использовалась единообразная схема роста в системе ацетат кадмия октадецен (дифениловый эфир) – олеиновая кислота. Выбор данной схемы обусловлен высокой коллоидной стабильностью и хорошими оптическими свойствами получаемых наночастиц, а также, как показали эксперименты, возможностью получения в данной системе всего спектра морфологических Приведены типов наночастиц. результаты анализа закономерностей формирования наночастиц с заданной формой, размерами, распределением по размерам, кристаллической структуры и оптическими свойствами в зависимости от условий синтеза. В дальнейшем данные наночастицы были использованы в качестве затравочных наночастиц для синтеза наноструктур полупроводник1/полупроводник2.

3.1. Особенности синтеза наночастиц халькогенидов кадмия различной формы.

Для синтеза использовался рост в неполярных некоординирующих растворителях, в качестве которых выступали октадецен (ODE) или дифениловый эфир (Ph₂O), выбор которых обусловлен высокими температурами кипения (ODE T_{кип} 315°C, Ph₂O T_{кип} 258°C), низкими (ниже комнатной) температурами плавления, высокой растворяющей способностью

² При подготовке данного раздела использованы статьи автора [264-276].

и химической инертностью по отношению к прекурсорам и наночастицам. В качестве поверхностно-активного вещества использовалась олеиновая кислота (OA), 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. Олеиновая кислота связывается с поверхностью наночастиц как лиганд Х-типа, выбор олеиновой кислоты сделан исходя из достаточной прочности связи карбоксилат иона с поверхностью наночастиц и высокой эффективности стерической стабилизации. Стартовым источником кадмия служил дигидрат ацетата кадмия, который далее трансформировался при взаимодействии с олеиновой кислотой в олеат кадмия по реакции (4), давая 0.93 М раствор в высококипящем растворителе.

 $Cd(CH_{3}COO)_{2} \cdot 2H_{2}O + 2C_{17}H_{33}COOH \rightarrow Cd(C_{17}H_{33}COO)_{2} + 2CH_{3}COOH\uparrow + 2H_{2}O\uparrow \quad (4)$

В качестве источника хальгогенов выступали 1М растворы элементарных серы, селена или теллура в триоктилфосфине (TOP:S, TOP:Se, TOP:Te соответственно) или 0.1 М растворы халькогена (сера или селен) в октадецене. Взаимодействие прекурсора кадмия с анионным прекурсором следовало схеме (5)

 $Cd(C_{17}H_{33}COO)_2 + (C_8H_{17})_3PSe \longrightarrow (CdSe)_n + (C_8H_{17})_3PO + (C_{17}H_{33}COO)_2O$ (5)

Основной целью при синтезе затравочных наночастиц было получение наночастиц соответствующих халькогенидов кадмия с заданным размером с минимальной дисперсией размеров и заданной формой с высокой (более 95%) однородность и полностью кристалличных. Данный набор требований являлся необходимым для появления узких и интенсивных полос выраженных размерных переходов в оптических спектрах поглощения и люминесценции полученных наночастиц.

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. Заданная концентрация

кадмия в растворе во всех случаях фиксировалась на уровне 0.093 ммоль/мл, что оказалось оптимальным для количественного синтеза наночастиц. Соотношение [Cd]:[E] в случае роста сферических и разветвленных наночастиц составляло 1:1, где E = S, Se или Te в форме триоктилфосфин халькогенида, что обеспечивало полноту превращения катионного прекурсора в целевой продукт и оказалось оптимальным для всех халькогенидов. Во всех синтезах наночастиц использованы в качестве анионного прекурсора 1 М растворы халькогенов в триоктилфосфине, удобные с точки зрения приготовления и последующего дозирования (500 µл на инжекцию при загрузке реактора 5 мл растворителя). Для минимизации дисперсии размеров импульсная инжекция прекурсора халькогена использовалась (время инжекции менее 0.5 с) в раствор прекурсора кадмия, обеспечивающая "взрывную" нуклеацию, и рост, соответствующий диаграмме Ла-Мера. В качестве операционных параметров синтеза использовались температура, заданная в диапазоне 120-300°С, и время роста в диапазоне 3-15 мин, что дополнялось быстрой закалкой реакционного реактора с температуры синтеза до комнатной температуры в бане с холодной водой. Температурный режим выбран из эффективности взаимодействия прекурсоров (нижняя граница, 120°С) и их устойчивости (верхняя граница, температура пиролиза олеата кадмия, более 310°С). В дальнейшем в тексте указывается температура инжекции T_i, которая совпадала с температурой роста в данном разделе за исключением начального этапа (~30 сек), на котором за счет инжекции происходило падение температуры на ~ 10°С с последующим поднятием температуры до исходного уровня. Наночастицы CdSe и CdTe были выращены во всем указанном интервале температур 120-300°С, в то время как наночастицы CdS удалось получить только при температурах, превышающих 280°С вследствие низкой реакционной способности прекурсора TOP:S из-за прочной связи фосфор-сера. Варьирование температуры обеспечивало необходимый размер и форму, время роста выбиралось для минимизации "фокусировки" дисперсии размеров [41] за счет В кинетически

контролируемом режиме роста при высокой степени пересыщения. Выход реакции составил 50-85% для наночастиц CdSe, 30-45% для наночастиц CdS, 40-90% для наночастиц CdTe в зависимости от температуры для указанных выше температурных интервалов. Основные параметры синтеза полученных наночастиц различной формы суммированы в табл.5.

Таблица 5. Параметры синтеза наночастиц халькогенидов кадмия различной формы. Кристаллические фазы обозначены: zb-цинковая обманка, wz-вюрцит

Материал	Морфология	Температура, °С	[Cd]:[OA]	Фаза
CdS	Сферич.	280-300	1:3	zb
CdSe	Сферич.	160-300	1:3	zb
CdSe	Тетраподы	120-140	1:3	WZ
CdSe	Пластинки	200-240	2:1	zb
CdTe	Сферич.	280-300	1:3	zb
CdTe	Тетраподы	160-240	1:3	WZ

Типичный спектр поглощения для полученных сферических наночастиц на примере наночастиц CdSe с размером 2.9 нм и полосой нижнего по энергии перехода 566 нм показаны на рис.12, а. Все синтезированные наночастицы характеризовались выраженной наиболее интенсивной полосой нижнего по энергии размерного перехода 1Se-1Sh1/2, который наблюдался в спектрах поглощения в следующих спектральных диапазонах в зависимости от размера частиц: 430-490 нм для CdS, 490-610 нм для CdSe и 530-640 для CdTe. Данному переходу соответствовала полоса интенсивной люминесценцией в диапазонах 450-520 нм, 510-630 нм и 550-670 нм соответственно в зависимости от размера наночастиц. Наряду с размерной люминесценцией наблюдались полосы люминесценции дефектных состояний при меньших энергиях. Появление данных полос связанно с непассированными атомами халькогена на поверхности [277], причем более низкая температура роста увеличивала вклад люминесценции дефектов (рис.12, б). Синтез при температурах более 180-200°С позволил полностью исключить полосу люминесценции дефектов для образцов CdSe, для образцов CdS вклад люминесценции дефектов наблюдался

при всех температурах роста, для образцов CdTe люминесценции дефектов не наблюдалось.



Рис. 12. (а) Типичный спектр поглощения образца сферических наночастиц на примере образца CdSe, полученного при 180°C, красная линия – аппроксимация нижней по энергии полосы функцией Гаусса. На вставке: Фотография люминесценции при УФ возбуждении образцов наночастиц CdSe, выращенных при различных температурах. (б) – спектры поглощения (сплошные линии) и фотолюминесценции (пунктирные линии) образцов наночастиц CdSe, выращенных при 120, 150 и 180°C. (б) – стандартное отклонение размеров, рассчитанное из спектров поглощения, для образцов CdSe с различным размерами.

Профиль уширения нижней по энергии полосы поглощения соответствовал распределению Гаусса, что позволило оценить стандартное отклонение размеров частиц в распределении по размеру согласно работе [278] по соотношению

 $\Gamma_{\rm i} = (E_{\rm i} - E_{\rm g}) \cdot 2\Delta R/R$

где Γ_i = FWHM/2ln2 - уширение полосы, ΔR –стандартное отклонение размеров, R – средний размер, E_i – энергия *i*-перехода, E_g – величина запрещенной зоны объемного полупроводника. Предполагалось, что основной вклад дает неоднородное уширение, распределение частиц подчинено нормальному распределению, а вклад однородного уширение мал. Величина стандартного отклонения размеров для набора образцов сферических наночастиц CdSe с различным размером, синтезированных в диапазоне температур 140-280°C, приведена на рис.12в, в среднем величина дисперсии составила 7-8%.

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 – нанопластинки, как было показано методом ПЭМ (рис.13). Для наночастиц CdSe в температурном интервале 150-250°С наблюдался рост сферических наночастиц. Как видно на рис.13а, для типичного образца CdSe, выращенного при температуре 220°C, полученные наночастицы размером 3.9 нм имеют форму, близкую к сферической, и не Наблюдается формирование близко агрегированы. монослоя ИЗ расположенных наночастиц со средним межчастичным расстоянием порядка 3 нм, близким к удвоенному размеру стабилизаторы олеиновой кислоты.

В областях с более высокой концентрацией наночастиц монослой переходит в островки бислоя. Размеры сферических наночастиц CdSe варьировались в диапазоне 2.5 - 4.9 нм, если рост проводился при температурах 150 - 250°C в течение 5 мин.

Оценка ширины распределения по размерам на примере двух типичных образцов наночастиц CdSe (рис.136) с температурами роста 200 и 220°C, проведенная для выборки в ~ 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. Данная величина дисперсии образцов вполне соответствует требованиям, предъявляемым к наночастицам халькогенидов кадмия [2] для практических приложений.



Puc.13. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения образцов наночастиц с различной морфологией а) сферических CdSe, выращенных при 220°С, в) сферических CdS, выращенных при 295°С, г) тетраподов CdTe, выращенных при $240^{\circ}C$, ∂) сферических CdTe, выращенных $300^{\circ}C$, e) нанопластинок CdSe, выращенных при $T_1 = 240^{\circ}$ C, $T_2 = 250^{\circ}$ C. На е) красными показаны стэки частии. Вставка на в) - FFT прямоугольниками преобразование изображения. Желтыми линиями показана упаковка наночастиц в гексагональную решетку. Вставки на а), г), д), е) – увеличенные изображения наночастии. б) Распределения по размерам для образиов CdSe, выращенных при 200°С (черные символы) и 220°С (красные символы). Линии – аппроксимация нормальным распределением.

Для наночастиц CdS для всего изученного диапазона температур 280-300°С наблюдался рост сферических наночастиц, как это видно на примере образца CdS (рис.13в), выращенного при 295°С. Высокая однородность размеров наночастиц приводила к тому, что на всех изображениях ансамблей сферических наночастиц видны области упорядочения наночастиц с гексагональным мотивом упаковки, по крайней мере для ближнего окружения. В отдельных случаях наблюдался дальний порядок, особенно для наночастиц, выращенных при высоких температурах синтеза, что иллюстрирует показанное изображение образца наночастиц CdS (рис.13в).

Наблюдаются протяженные области упорядоченного расположения образующих плотноупакованную решетку, наночастиц, схематично показанную желтыми линиями. Дальний порядок подтверждается появлением выраженных пятен на FFT преобразовании всего показанного поля фотографии (вставка к рис.13в), что указывает на упорядочение на шкале размеров по меньшей мере 500 нм. Симметрия 6-ого порядка и расстояния 0.16 нм⁻¹ на FFT преобразовании отвечают гексагональному расположению наночастиц с периодом повторяемости 6.0±0.3 нм, что согласуется с суммой диаметра наночастицы CdS 3.5 нм и удвоенной длины лиганда олеиновой кислоты 2.5 нм. Появление упорядочение согласуется с узким 7% распределением частиц, достаточным для появления плотной упаковки частиц [279], что подтверждает оптимальный выбор условий роста.

В тоже время для наночастиц CdTe обнаружено формирование в зависимости от температуры роста как сферических наночастиц, так и морфологического отличного типа разветвленных наночастиц с тетраэдрической симметрией - тетраподов с длиной лучей в диапазоне 6-9 нм и диаметром 2-4 нм (рис.13г, 14 а,б,). Тетраподы формировались при температурах роста 140-240°С, при более высоких температурах 290-300°С были получены сферические наночастицы CdTe (рис.13д). Для сферических наночастиц CdTe с размером 5.1 нм, полученных при 300°C, также можно видеть гексагональный мотив упаковки в монослое, аналогично наночастицам CdS, говорящий об узком распределении размеров.

Влияние температуры на размеры полученных тетраподов CdTe носило сложный характер: при увеличении температуры длина луча имела тенденцию уменьшаться, а диаметр увеличиваться (рис.14а, б, табл.6), что приводило к уменьшению анизотропии луча.



Рис.14. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения образцов разветвленных наночастиц а) тетраподов CdTe, выращенных при 160°C, б) тетраподов CdTe, выращенных 200°C, в) тетраподов CdSe, выращенных при 140°C. г) Зависимость длины l и диаметра d лучей тетраподов CdTe от температуры синтеза. Линии показывают тенденции изменения.

Как можно изображений ПЭМ, морфологическое видеть ИЗ совершенство при увеличении температуры увеличивалось. Для образца, выращенного при 160°С, можно видеть искривление лучей тетраподов, связанное с низким кристаллическим совершенством, в первую очередь образования доменов вюрцит/цинковая обманка в луче, вследствие низкой температуры роста и исчезающее при более высоких температурах. Одновременно, температурах 160-180°C присутствуют при также несформировавшиеся наночастицы – триподы, биподы и наностержни с

суммарной долей до 10%, в то время как для температур 200°С и выше доля тетраподов более 95%.

Таблица. 6. Размеры (длина l и диаметр d луча) по данным ПЭМ, степень анизотропии и спектральное положение нижней по энергии полосы λ образцов тетраподов CdTe, синтезированных в Ph₂O при различных температурах T_i и времени роста τ .

T_i , °C	τ, сек	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	l/d	λ, нм
160	300	8.3±1.3	2.9±0.4	2.9	565
180	300	8.6±1.2	2.5±0.4	3.4	598
200	22	5.7±1.4	2.1±0.3	2.7	560
	300	7.7±1.9	2.7±0.4	2.9	615
233	16	5.5±0.8	2.4±0.3	2.3	604
	65	6.7±0.8	3.4±0.3	2.0	632
	300	7.2±1.0	3.4±0.4	2.1	652
240	300	6.0±0.9	3.8±0.4	1.6	653
250	300	12.0±1.0	3.0±0.4	4.0	645

Необходимо отметить, что разветвленные наночастицы были получены также для CdSe с температурой роста 140°C и ниже, что показано на рис.14в. Вследствие низкой температуры роста полученные тетраподы CdSe, по аналогии с CdTe, имеют низкое морфологическое совершенство и искривленные лучи. Таким образом, эффект переключения между ростом разветвленных и сферических наночастиц при повышении температуры наблюдался для двух исследованных материалов CdSe и CdTe. В случае наночастиц CdS их формирование требовало высоких температур более 280°C, поэтому во всех случаях были получены сферические наночастицы.

Для случая наночастиц CdSe при росте в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота помимо сферических и разветвленных наночастиц получен еще один морфологический тип –нанопластинки (рис.13е, рис.15а, б), имеющие вид плоских прямоугольных наночастиц с латеральными

размерами axb, варьирующимся в диапазоне от 4x30 до 10x20 нм и толщину d = 1.2 и 1.5 нм в зависимости от условий синтеза. Формирование нанопластинок зависело от соотношения [Cd]:[OA] и промотировалось присутствием сверхстехиометрического ацетата кадмия в реакционной системе наряду с олеатом кадмия.



Рис.15. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения образцов нанопластинок CdSe, выращенных при условиях а) $T_1 = 210^{\circ}$ C, $T_2 = 240^{\circ}$ C и имеющих поглощение 512 нм, и б) $T_1 = 240^{\circ}$ C, $T_2 = 250^{\circ}$ C и имеющих поглощение 550 нм. Спектры поглощения и люминесценции образца нанопластинок CdSe, выращенных при условиях $T_1 = 210^{\circ}$ C, $T_2 = 240^{\circ}$ C и имеющих поглощение 512 нм до (а) и после (б) отделения сферических наночастиц.

Образование нанопластинок было обнаружено при отклонении от разработанного стандартного протокола при синтезе сферических наночастиц

CdSe с использованием олеата кадмия как катионного прекурсора. Если на этапе получения олеата кадмия из ацетата кадмия уксусная кислота не полностью удалялась из системы (сокращение времени отгонки уксусной кислоты с 1.5 часов до 20 мин), дальнейшая инжекция анионного прекурсора и рост наночастиц приводил к формированию наряду со сферическими наночастицами нанопластинок. В этом случае наряду с детектированием протяженных объектов в ПЭМ происходило характерное изменение спектров поглощения и люминесценции – наряду с широкими полосами, отвечающими сферическим наночастицам, появлялись узкие, с шириной порядка 12 нм, полосы размерных переходов нанопластинок (рис.15в, г). Разделить смесь наночастиц было возможно селективным осаждением – более крупные путем центрифугирования в присутствии нанопластинки отделялись олеиновой кислоты. Присутствие одновременно олеата и ацетата в системе могло приводить к появлению смешанной соли олеат-ацетат кадмия, что выражалось в сильном увеличении вязкости реакционного раствора после остывания. В литературе подобные нанопластинки были описаны при росте исходя из миристата кадмия, полученного ионным обменом между миристатом натрия и хлоридом кадмия [233]. Для сохранения единообразной схемы синтезов в настоящей работе предложенный в литературе подход добавления ацетата кадмия к ростовому раствору [223, 233] был модифицирован и адаптирован к росту в системе ацетат кадмия – олеиновая кислота через промежуточный катионный прекурсор олеата кадмия. Использовалось общее соотношение [Cd]:[OA] = 2:1, что включает олеат сверхстехиометрический Роль кадмия ацетат кадмия. И сверхстехиометрического ацетата кадмия при этом сводится к блокированию поперечного роста в результате адсорбции на базальных плоскостях короткоцепочечного лиганда уксусной кислоты, как отмечается в литературе [6]. 3:2. Соотношение [Cd]:[Se] составило что несколько меньше используемого для синтеза сферических и разветвленных наночастиц соотношения 1:1, и позволяет сохранять непрореагировавший ацетат кадмия в

растворе для блокирования поперечного роста. Толщина полученных наночастиц определялась температурой добавления ацетата кадмия T_1 , которая была аналогична температуре инжекции в росте сферических и разветвленных наночастиц и температурой роста T_2 . Были получены наночастицы с толщинами 1.2 и 1.5 нм, которые имели выраженные узкие полосы поглощения и люминесценции 512 и 550 нм. Узкие полосы размерных переходов коррелировали в соответствии с правилом Степанова о зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции с практическим отсутствием Стоксова сдвига, который составил 1-2 нм, в отличие от сферических наночастиц с разницей между максимумами поглощения и люминесценции порядка 15 нм. Более подробный анализ будет проведен в разделе 6.

Выраженные полосы поглощения наблюдались также для разветвленных наночастиц. В типичном спектре поглощения тетраподов на примере образца CdTe, полученного при 240°C (рис.16а), отчетливо видна серия размерных переходов, что говорит об узком распределении частиц по размерам. По сравнению с нижним по энергии размерным переходом $1S_e-1S_{h3/2}$ в сферических наночастицах CdSe, для тетраподов CdTe нижний по энергии размерный переход был примерно в 2 раза более узким (среднее уширение порядка 50 мэВ), как показано на рис. 16б для набора спектров поглощения типичных образцов наночастиц, показанных в зависимости от энергии, отсчитанной от максимума перехода.

Такое поведение указывает на отличную структуру уровней, отвечающую квазиодномерному поведению экситона в луче тетрапода. Различие также подтверждается появлением дополнительной полосы в спектре тетраподов, примыкающей к нижней по энергии и отсутствующей у сферических наночастиц. По сравнению с литературными данными для тетраподов, полученных с использованием, как правило, октадецилфосфоновой кислоты и имеющих длину лучей до 100 нм [51], в

настоящей работе длина лучей тетраподов достигала 12 нм, что имеет порядок размера экситона.



Рис.16. а) Типичный спектр поглощения тетраподов на примере образца CdTe, полученного при 240°C. Стрелками показано положение размерных переходов. б) Сравнение уширения нижнего по энергии размерного перехода для сферических наночастиц CdSe и тетраподов CdTe. За начало отсчета энергии принято положение максимума перехода. (в) Зависимость спектрального положения нижнего по энергии размерного перехода от размеров тетрапода. Поверхность – аппроксимация полиномиальной двухпараметрической зависимостью.

Двухпараметрическая зависимость спектрального положения нижней полосы поглощения от размеров показана на рис.166. Как можно видеть, вклад в размерные эффекты вносит как диаметр, так и длина луча, увеличение которых приводит к красному спектральному сдвигу положения полосы. Апроксимационная зависимость спектрального положения нижнего по энергии размерного перехода имеет вид:

$$\lambda = 298 + 27 \cdot l + 87 \cdot d - 1.35 \cdot l^2 - 6.98 \cdot d^2, \tag{7}$$

где λ - длина волны поглощения (нм) нижнего по энергии размерного перехода, *l* и *d* – длина и диаметр луча (нм), соответственно.

3.2. Кристаллическая структура наночастиц халькогенидов кадмия различной формы.

По данным рентгеновской и электронной дифракции полученные наночастицы были вполне закристаллизованными. Для всех изученных сферических наночастиц CdS и CdSe и нанопластинок CdSe идентифицирована структура цинковой обманки.



Рис. 17. (а) Электроннограммы ансамблей наночастиц CdS, CdSe CdTe, показанных на изображениях ПЭМ рис.13 а, в, д. Штрихами показано положение отражений объемных фаз соответствующих халькогенидов с модификацией вюрцита и цинковой обманки. (б) Дифрактограмма типичного образца наночастиц CdTe, демонстрирующих структуру вюрцита. Показано разложение отражений на компоненты. (в) Изображение ПЭМВР тетраподов CdTe, выращенных при 240°C. На вставке – FFT преобразование участка изображения, выделенного красным квадратом.

Это показано на рис.17а для электронной дифракции, демонстрирующей набор отражений, характерных для структуры цинковой обманки,

зарегистрированных с ансамблей наночастиц CdS и CdSe, приведенных на изображениях ПЭМ рис.13 а, в.

Факт наблюдения структуры цинковой обманки для наночастиц халькогенидов кадмия, выращенных с использованием В качестве стабилизатора олеиновой кислоты, согласуется с сильной координацией карбоксильной группы с атомами кадмия на поверхности наночастиц, что стабилизирует модификацию цинковой обманки [165] для всех изученных сферических наночастиц. В тоже время для тетраподов CdTe положение отражений на электроннограмме (рис.17а), снятой с ансамбля тетраподов, показанных рис.13д, соответствовало структуре на вюрцита. Это соответствует росту лучей в модификации вюрцита вследствие кинетического режима роста [92].

Детальный анализ кристаллической структуры для тетраподов CdTe методом рентгеновской дифракции (рис.176) показал набор отражений, положение которых удовлетворительно совпадает с данными для объемного CdTe с модификацией вюрцита [280]. Величина уширение отражений 2-2.5° 2Theta отвечает размеру кристаллических областей 2-3 нм, отвечающих диаметру луча согласующихся с данными ПЭМ. Наиболее узкое отражение (002) с шириной 0.65° 2 Θ , отвечающее линейному размеру порядка 15 нм, соответствует длинной оси луча тетрапода.

Анализ тетраподов CdTe методом ПЭМВР подтвердил структуру вюрцита (рис.17в). Наблюдаются колонки атомов, подверждающие кристалличность образцов. FFT преобразование ПЭМВР изображения участка луча тетрапода, выделенного красным квадратом, показало симметрию 6-го порядка, указывающую на структуру вюрцита. Межплоскостные расстояния могут быть оценены как 4.8 и 3.7 А, что согласуется с параметрами *a* и c/2 объемной фазы [280].

3.3. Особенности роста разветвленных наночастиц халькогенидов кадмия.

Анализ роста наночастиц проведен методом спектроскопии поглощения для проб, отобранных из реакционной среды по мере роста наночастиц. Модификация спектров поглощения на примере наночастиц CdTe при росте показана на рис. 18а для температуры инжекции T_i = 160°C. Относительно низкая температура позволила исследовать процесс роста при пониженных скоростях образования наночастиц. Из эволюции спектров поглощения видно, что рост тетраподов проходит через стадию образования интермедиата. В дополнение к полосе размерного перехода в спектрах поглощения был зарегистрирован новый пик поглощения с максимумом при 450 нм. Его спектральное положение было неизменным во время роста, в то время как полоса размерного перехода монотонно смещалась в область больших длин волн (рис.18б) на всем протяжении синтеза. Это показывает увеличение размеров (как диаметра, так и длины луча), что согласуется с результатами ПЭМ (табл. 4) для разного времени синтеза. Максимум поглощения интермедиата на 450 нм наблюдался при более высоких температурах роста, но только в начале синтеза.

Оптическая плотность интермедиата на длине волны 450 нм проходила через максимум во время синтеза наночастиц CdTe (рис.18в), указывая, что интермедиат является промежуточным продуктом при росте тетраподов. Спектр поглощения финального образца тетраподов имел выраженную полосу размерного перехода с шириной 36 нм (рис.18а, вставка). Также на вставке показан спектр поглощения интермедиата, полученного состариванием при 50°C смеси прекурсоров и выделенного в индивидуальном состоянии.

Наблюдалось достаточно эффективное взаимодействие между прекурсорами олеатом кадмия и TOP:Те при температуре 50°С при состаривании смеси в течение двух суток, сопровождающееся практически количественным выпадением желтого осадка рентгеноаморфного интермедиата Cd:OA:TOP:Te, который был очишен промывкой ацетоном. В
спектре поглощении раствора интермедиата гексане наблюдалась широкая полоса 450 нм и сдвоенная полоса в области 300-350 нм. Можно ассоциировать интермедиат с кластерами CdTe магического размера. На роль кластеров магического размера указывается при росте агрегированных [281] или сферических [282-283] наночастиц CdTe. Роль магических кластеров в образовании тетраподов CdSe была отмечена в работе [100]. Кластер CdTe с близким положением поглощения 446 нм наблюдался в работе [284].



Рис. 18. (а) Модификация спектров поглощения со временем роста при T_i = 160°C. На вставке – спектры поглощения очищенного образца интермедиата А и финального образца тетраподов В. (б) Зависимость спектрального положения полос поглощения от времени роста для нижнего по энергии размерного перехода тетраподов, выращенных при разных температурах и полосы поглощения интермедиата. (в) Зависимость оптической плотности от времени роста для нижнего по энергии размерного перехода тетраподов, выращенных при разных температурах и полосы поглощения интермедиата. (г) Зависимость уширения полос поглощения для нижнего по энергии размерного перехода тетраподов от времени роста.

Зависимость оптической плотности нижней по энергии размерной полосы показана на рис.18в. Наблюдались две различные стадии: на первой стадии оптическая плотность увеличивалась, что может быть связано с ростом концентрации наночастиц из-за зародышеобразования, на второй увеличение было незначительным, исключая T_i = 160°C, для которого оптическая плотность увеличивается в течение всего времени. Можно предположить, что эта температура достаточно низкая, поэтому число образовавшихся наночастиц мало и пересыщение, достаточное для зародышеобразования, сохраняется в течение длительного периода времени.

Факт низкой начальной концентрации зародышей на начальном этапе, отвечающей малому израсходованному количеству прекурсора, согласуется с максимальной анизотропией тетраподов, полученных в данных условиях. Тогда обнаруженное уменьшение анизотропии тетраподов с увеличением должно отвечать увеличению начальной концентрации температуры зародышей и уменьшению пересыщения на этапе роста. Это подтверждается максимальной оптической плотностью для наночастиц, выращенных при самой высокой температуре $T_i = 240^{\circ}$ C. Как указано в [51], ключевую роль в формировании анизотропных лучей играет рост в быстром кинетическом режиме, который авторы контролировали изменением соотношения Cd/Te. Большее отношение Cd/Te удерживают режим анизотропного роста в течение более длительного времени, что приводит к увеличению длины лучей. В нашем контроль анизотропного роста определяется температурой, меньшая величина которой приводит к более длительному анизотропному росту. Другой характеристикой спектров является их уширение, связанное с полидисперсностью наночастиц. Ha рис.18г показана зависимость стандартного отклонения размеров, рассчитанного из уширения полосы 1Se-1S_{h3/2}, демонстрирующая минимум на 100-150 с роста, что указывает на "фокусирующий" режим роста.

Анализ роста при 160°С вследствие достаточно медленных процессов позволил применить пробоотбор, однако качество полученных тетраподов при

таких температурах роста невысокое. Увеличение морфологического совершенства требует более высоких температур роста, однако увеличивает скорость этапов зародышеобразования и роста. На рис.19а показана эволюция окраски реакционного раствора после быстрой инжекции прекурсора халькогена в ходе роста тетраподов CdTe при $T_i = 180^{\circ}$ C. Типичные времена взаимодействия, приводящие к началу нуклеации, лежат на временной шкале единиц секунд. В этом случае для анализа формирования тетраподов на этапе зародышеобразования была применена *in situ* спектроскопия поглощения.



Рис.19. (а) Эволюция окраски реакционного раствора при росте тетраподов CdTe при $T_i = 180^{\circ}$ C. Цифры показывают время в секундах после момента инжекции. Интервал между спектрами 0.3 сек. (б) Модификация спектров поглощения тетраподов CdTe со временем роста при $T_i = 180^{\circ}$ C, зарегистрированных in situ в течение первых 6 сек. Интервал между спектрами 0.3 сек. (в) 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.

Модификация спектров поглощения *in situ* после инжекции прекурсора при росте образца тетраподов CdTe при $T_i = 180^{\circ}$ C показана на рис.196. Спектры регистрировались в течение 6 сек после инжекции прекурсора халькогена через интервал 0.3 сек. Через 3-4 секунды роста оптическая плотность реакционной смеси в максимуме поглощения увеличивается более чем на 2 порядка, поэтому спектры представлены в логарифмической шкале.

В первые 1.5 с наблюдается только одна полоса 1, спектральное положение которой не изменяется в ходе роста, а интенсивность монотонно возрастает, что позволяет соотнести данную полосу с поглощением интермедиата. Более раннее появление данной полосы с результатами рис.18а объясняется более высокой температурой. Через 1.9 с после начала роста в спектре поглощения появляется полоса поглощения 2 в спектральной области ~ 450-500 нм. Спектральный сдвиг в красную область и монотонное возрастание интенсивности позволяет связать полосу 2 с размерными переходами в наночастицах. Таким образом, через 1.9 с после инжекции прекурсора в системе накапливается количество интермедиата, достаточное для инициирования быстрого зародышеобразования. После появления полосы 2 наблюдается линейное увеличение ее оптической плотности на порядок до значений, соответствующих пределу измерений спектрометра.

Линейный рост оптической плотности, отвечающий в первом приближении линейному росту концентрации наночастиц, согласуется с результатами моделирования [40] стадии зародышеобразования в случае сферических наночастиц CdSe. Зависимость спектрального положения полосы 2 на момент появления наночастиц таким образом экстраполируется к длине волны ~480 нм. Используя температурную зависимость спектрального положения размерной полосы [285] и зависимость размера и спектрального положения [286], в первом приближении считая наночастицы сферическими, можно оценить начальный размер зародышей CdTe как ~ 2.4 нм.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о линейном росте оптической плотности на этапе зародышеобразования. Используя данный факт, результаты измерений оптической плотности от времени (рис.18в) могут быть интерполированы к началу зародышеобразования и позволяют, используя в первом приближении калибровку для сферических наночастиц CdTe [286], грубо оценить стартовые концентрации зародышей

при заданной температуре. Данная величина в зависимости от обратной температуры показана на рис. 196. Наблюдается активационный рост стартовой концентрации зародышей с увеличением температуры синтеза с энергией активации 52 кДж/моль. Эта величина сопоставима с аналогичными оценками В литературе, приведенными для зародышеобразования сферических наночастиц CdSe как 100 кДж/моль [287]. Предполагая доминирующим вклад образования зародышей на этапе зародышеобразования в расходование прекурсоров в замкнутой системе, можно оценить количество прекурсора, оставшееся на рост. При расчете использовалась стартовая концентрация зародышей, их размер в первом приближении предполагался одинаковым для всех температур и равным приведенной выше оценке 2.4 нм. Тогда

$$C_{oct} = C_0 - N_0 / V \cdot \pi d_0^3 / 6 \cdot \rho / M$$
(8)

где C_{ост} – концентрация прекурсора кадмия после зародышеобразования, C₀ – исходная концентрация прекурсора кадмия, N₀ – число зародышей наночастиц, V – объем, d₀ – диаметр зародыша, ρ - плотность, M – молярная масса теллурида кадмия.

Полученное значение израсходованной концентрации показано на рис.19б на правой оси. При начальной концентрации катионного прекурсора 0.093 М расчет дает оставшуюся после этапа зародышеобразования концентрацию свободного кадмия от 0.092 до 0.075 М при температурах 160 до 240°С (98,8 и 80% от заложенной концентрации соответственно). Это оценка сверху, поскольку не учитывается расходование прекурсора на дальнейшее зародышеобразование. Однако можно видеть, если при температуре 160°С уменьшение пренебрежимо мало, то при 240°С остается уже только 80% исходной концентрации кадмия. Такое уменьшение количества прекурсора понижает пересыщения и ответственно за уменьшение лучей Увеличение анизотропии при росте температуры стартовой концентрации зародышей выше некого предела подавляет кинетический режим роста, что ответственно за переход к рост сферических наночастиц

CdTe вместо тетраподов, наблюдавшийся при температурах 290-300°С. Аппроксимация стартовой концентрации зародышей при этих температурах дает величину порядка 10¹⁸ см⁻³, что составляет при пересчете на величину 0.09 ммоль/см³, что израсходованное количество кадмия сопоставимо с заложенным количеством кадмия. Такое существенное истощение (97% от заложенного) содержания катионного прекурсора в реакционной среде значительно уменьшает пересыщение И делает невозможным кинетический режим роста, приводя К образованию сферических частиц, растущих в режиме низкого пересыщения. В подтверждение предложенной модели можно рассмотреть случай наночастиц CdSe, для которых при температурах порядка 140°С наблюдался рост тетраподов, а выше 150°С – рост сферических наночастиц. Оценка числа сформированных зародышей для сферических наночастиц при температурах 180-200°С может быть грубо проведена из оптической плотности для финальных образцов, что дает величину (7-9)·10¹⁷ см⁻³. Это соответствует 80-90% истощению прекурсора кадмия на этапе зародышеобразования и приводит к росту сферических наночастиц CdSe аналогично случаю наночастиц CdTe. Понижение температуры роста будет приводить К экспоненциальному уменьшению зародышей числа И переходу В кинетический режим роста с формированием тетраподов CdSe. Большая энергия активации зародышеобразования в случае системы на основе CdSe, оцененная в [287] для сферических наночастиц CdSe, соответствует более низкой температуре переключения режима роста тетраподов к росту сферических наночастиц. Это согласуется с найденной экспериментально более низкой температурой роста тетраподов 140°С, найденной для CdSe. Таким образом, для CdSe наблюдается более широкий температурный интервал формирования сферических наночастиц. В случае наночастиц CdS экспериментальный факт роста только сферической морфологии связан с используемыми более высокими температурами.

3.4. Коллоидные кристаллы на основе сферических наночастиц CdSe.

Высокое качество и узкое распределение по размерам полученных наночастиц и наблюдаемая тенденция к упорядочению в изображениях ПЭМ, рис.13в, показанная на позволяет ожидать интересное явление самоорганизации наночастиц в коллоидные кристаллы (упорядоченные объемные коллоидных наночастиц). Данные объекты сверхрешетки реализованы на основе сферических наночастиц CdSe с размером 2.8 нм. Для достижения условий самоорганизации В протяженные структуры использовалась медленная кристаллизация из растворов наночастиц. Условия медленной кристаллизации были достигнуты при использовании эффекта осаждения соответствующим "антирастворителем", а также с помощью температурной зависимости растворимости. В литературе описаны подходы к медленной кристаллизации коллоидных кристаллов из наночастиц путем добавления осаждающего агента [288] или при медленном испарение растворителя [279, 289-290]. В настоящей работе в качестве осаждающего агента была выбрана олеиновая кислота. Было обнаружено, что добавление олеиновой кислоты к концентрированной дисперсии наночастиц в толуоле наблюдается эффект осаждения наночастиц, приводивший к помутнению раствора. Однако нагрев системы до умеренных температур ~ 80-90°C приводил к просветлению и растворению осадка, что указывает на температурную зависимость растворимости наночастиц в присутствии олеиновой кислоты. Это позволило достичь условий медленной кристаллизации простым охлаждением раствора с заданной скоростью. На рис.20а-в показаны оптические микрофотографии полученных коллоидных кристаллов при кристаллизации с различной скоростью.

При быстрой кристаллизации при охлаждении со скоростью 1°С/мин получены скелетные формы – коллоидные кристаллы с симметрией 6-го порядка, напоминающие шестилучевые снежинки, образование которых определялось быстрым ростом вершин при недостатке питающего раствора

около ребер. Размер полученных скелетных форм достигал 60 мкм. В случае существенного уменьшения скорости кристаллизации при охлаждении со скоростью 1°С/час и меньше получены достаточно совершенные коллоидные кристаллы размером до 50 мкм, имеющие выраженную огранку треугольной или шестиугольной формы с симметрией 6-го порядка. Данная симметрия согласуется с предположением, что кристаллы образованы плотной укладкой сферических наночастиц, что также отмечено в литературе [288].



Рис.20. (а-в) Оптические микрофотографии коллоидных кристаллов на основе наночастиц CdSe, полученные при охлаждении раствора со скоростями (a) – 1° С/мин, (б) и (в) - 1° С/час. (а) и (в) – фотографии в отраженном свете, (б) – в проходящем. (г) Рентгеновская дифрактограмма образца коллоидных кристаллов, снятая в области малых углов 1-8 ° 2Theta. На вставке – $2-5^{o}$ фрагмент диапазоне 2Theta. (∂) увеличенный в Спектры фотолюминесценции раствора исходных наночастиц CdSe (черная линия) и образца коллоидных кристаллов (красная линия) на их основе. (е) Карта интенсивности фотолюминесценции единичного коллоидного кристалла CdSe на длине волны 565 нм. Контуры коллоидного кристалла отмечены красной линией.

Анализ полученных коллоидных кристаллов проведен методом рентгеновской дифракции (рис.20г). В области малых углов 1.8-3.0° 2Theta наблюдалась серия отражений с межплоскостными расстояниями 46.5 (наиболее яркое), 35.5 и 29.6 Å, указывающих на присутствие дальнего порядка в коллоидных кристаллах. Наиболее яркое отражение с межплоскостным расстоянием 4.65 нм может рассматриваться как период повторяемости в плотноупакованной решетке наночастиц. Исходя из размера наночастиц 2.8 нм, получается, что удвоенный размер лиганда соответствует 1.9 нм, что вполне разумно для олеиновой кислоты, хотя несколько меньше наблюдаемой величины 2.5 нм для монослоя наночастиц (рис.13в). Это может отвечать более плотной упаковке наночастиц в трехмерной решетке по сравнению с монослоем.

Для анализа оптических свойств изучена люминесценция полученных коллоидных кристаллов (рис.20д). По сравнению с люминесценцией раствора исходных наночастиц с максимумом 551 нм для коллоидных кристаллов модификация: наблюдается существенная полоса люминесценции раздваивается на полосы с меньшей 565 нм и несколько большей 545 нм длиной волны. Карта интенсивности люминесценции (рис.20е) на длине волны 565 нм, снятая с единичного коллоидного кристалла, показывает достаточно однородную по поверхности, за исключением краев, интенсивность свечения полосу отнести коллоидного кристалла, ЧТО позволяет 565 HM К люминесценции самого кристалла. Более коротковолновая полоса 545 нм близка к полосе люминесценции исходных наночастиц в растворе и ее появление может отвечать наночастицам, не упакованным в сверрешетку. Уменьшение энергии люминесценции для полосы люминесценции коллоидного кристалла указывает на вклад процессов с переносом энергии между частицами, что приводит к уменьшению энергии люминесценции на 50 мэВ. Это отмечено авторами [290], связывающими уменьшение энергии в сверхрешетке наночастиц с кулоновскими эффектами экситон-экситонного взаимодействия и безызлучательным переносом энергии между частицами. Более того, подобные коллективные эффекты могут приводить к сильному взаимодействию фотон – электронные (экситонные) возбуждения и их гибридизации, как показано для коллоидных кристаллов из металлических наночастиц [291].

3.5. Заключительные замечания по разделу.

Таким образом, в настоящем разделе представлены условия роста по единообразной схеме в системе олеат кадмия – октадецен – олеиновая кислота достаточно совершенных наночастиц халькогенидов кадмия с кристаллической структурой цинковой обманки и вюрцита, заданным размером и формой и узким распределением по размерам и форме. Помимо размера И дисперсии размеров наночастиц, показана возможность контролировать форму наночастиц, включая сферические наночастицы, разветвленные наночастицы – тетраподы и плоские наночастицы – нанопластинки, задавая форму с однородностью не менее 95%. Это было достигнуто за счет задания температуры инжекции анионного прекурсора и соотношения [Cd]:[OA] в ростовом растворе катионного прекурсора. Для [Cd]:[OA], равного 1:3, формируются соотношения сферические И разветвленные наночастицы, изменение соотношения [Cd]:[OA] до 2:1 приводит к появлению нанопластинок, что определяется балансом катионного прекурсора относительно стехиометрического соотношения [Cd]:[OA] = 1:2 в олеате кадмия и связано с присутствием сверхстехиометрического ацетата кадмия, блокирующего поперечный рост наночастиц. Низкая температура формированию инжекции отвечает разветвленных наночастиц, что наблюдалось для CdSe и CdTe. В тоже время увеличение температуры инжекции анионного прекурсора выше определенного порога приводит к переходу от тетраподов к росту сферических наночастиц. Как показано кинетическими исследованиями роста наночастиц методом оптического поглощения, в том числе in-situ, концентрация зародышей на этапе зародышеобразования следует активационной зависимости от температуры. Данные исследования показали, что концентрация формирующихся зародышей на этапе зародышеобразования ответственна за контроль морфологии наночастиц. Проведенные оценки показывают, что истощение прекурсора кадмия в результате его расходывания на зародышеобразование определяет границы между ростом сферических и разветвленных (тетраподы)

наночастиц. Выбранные условия роста позволили получить узкое распределение по размерам, что в случае сферических наночастиц приводит к их упорядочению в двумерную сверхрешетку при осаждении, как это наблюдалось методом ПЭМ. Более того, при использовании олеиновой кислоты как осаждающего агента, за счет температурной зависимости растворимости наночастиц, удалось реализовать условия самоорганизации наночастиц в коллоидные кристаллы (объемные упорядоченные ансамбли наночастиц) с размером до 50 мкм с интересными оптическими свойствами.

4. Наноструктуры полупроводник1/полупроводник2 соединений А^{II}В^{VI}.³

Настоящий раздел посвящен разработке методов синтеза и анализу размеров, морфологии, кристаллической структуры и оптических свойств $A^{II}B^{VI}$, наноструктур на основе бинарных соединений включающих когерентную гетерограницу полупроводник1/полупроводник2 с типом I или типом II гетероперехода, сформированного внутри наноструктуры. Для анализа выбраны изокатионные гетеропереходы типа I на основе пары полупроводников CdSe-CdS, типа II на основе пар CdTe-CdSe и CdTe-CdS и также гетеропереход типа II на основе CdS-ZnSe, зонные диаграммы которых показаны на рис.21(а-в). Исходя из [21], величины разрывов зон на гетерогранице можно оценить следующим образом. Гетеропереходы типа II CdTe-CdSe и CdTe-CdS имеют величины разрыва зоны проводимости зоны ΔE_c 0.6 и 0.3 эВ соответственно, и большие величины разрыва валентной зоны ΔE_v 0.8 и 1.3 эВ, что определяет локализацию фотовозбужденной дырки в CdTe. Для гетероперехода CdS-ZnSe величины ΔE_c и ΔE_v равны 0.6 и 0.4 эB, соответственно [154]. Гетеропереход типа I CdSe-CdS имеет незначительную величину $\Delta E_c 0.15$ эВ и существенно большую величину $\Delta E_v 0.7$ эВ, что определяет локализации дырки в CdSe, в то время как электрон делокализован между CdSe и CdS. Величины рассогласования параметров решетки для рассмотренных гетеропереходов, исходя из [16], составляют в порядке возрастания: CdS/ZnSe - 2.6 %, CdSe/CdS - 4.3%, CdSe/CdTe - 6.7% и CdTe/CdS - 11.4%. Данные гетеропереходы реализованы в наноструктурах различной морфологии: наноструктуры ядро/оболочка CdSe/CdS, CdSe/CdTe и CdS/ZnSe на основе сферических наночастиц CdSe и CdS; анизотропные наноструктуры CdTe/CdSe и CdTe/CdS на основе тетраподов CdTe.

³ При подготовке данного раздела использованы статьи автора [264-276].



Рис.21. Зонные диаграммы гетеропереходов CdSe/CdS (a), CdTe/CdSe (б), CdS/ZnSe (в). Красной чертой схематично показаны нижний по энергии 1S электронный уровень и высший заполненный 1S дырочный уровень для ситуации квазитипа II (а) и типа II (б, в) локализации. Карты рассчитанных (а) интеграла перекрытия волновых функций 1S электрона и 1S дырки и (б) нижнего по энергии размерного перехода в сферических наноструктурах ядро/оболочка CdTe/CdSe.

грубой необходимых Для оценки размеров домена второго полупроводника реализации непрямого экситона случае для В гетеропереходов типа II проведено численное решение уравнения Шредингера для сферической потенциальной ямы со ступенчатым профилем потенциала, расположенной в диэлектрической среде, в приближение эффективных масс без учета электростатических эффектов (приложение II.1). Параметрами эффективные массы электрона и дырки молели являлись ЛЛЯ ЛBVX полупроводников, диэлектрические постоянные, разрывы зон проводимости и валентной зоны на гетерогранице полупроводник1/полупроводник2. Карты (г) интеграла перекрытия волновых функций 1S электрона и 1S дырки и (д) спектрального положения нижнего по энергии размерного перехода для сферических наноструктур ядро/оболочка CdTe/CdSe согласно результатам расчета показаны на рис.21 (г, д).

Оценочные толщины оболочки CdSe, необходимые для возникновения непрямых экситонов (критерий - интеграл перекрытия меньше 0.5) составили порядка и более 1 нм, при этом спектральное положение нижнего по энергии уровня существенно (на 100-150 нм) смещается в область больших длин волн относительно исходных наночастиц CdTe. Таким образом, выбор условий роста для наноструктур полупроводник1/полупроводник2 соответствовал размеру домена второго полупроводника порядка и более 1 нм, чтобы реализовать тип II локализации.

4.1. Особенности формирования наноструктур полупроводник1/ полупроводник2 с когерентным гетеропереходом.

Для реализации условий коллоидного синтеза наноструктур полупроводник1/полупроводник2 с когерентным гетеропереходом использован метод роста на затравочных наночастицах. Для ЭТОГО совершенные использованы достаточно затравочные наночастицы халькогенидов кадмия заданной формы и размеров с узким распределением размеров и формы, получение и свойства которых описаны в разделе 3. Рост на затравочных наночастицах проводился в условиях низкого пересышения, препятствующего зарождению новых наночастиц, что отвечает зоне роста на диаграмме Ла-Мера. Основной целью был подбор условий, обеспечивающих формирование кристаллических доменов второго полупроводника с эпитаксиальным характером гетероперехода, заданным размером, составом и кристаллографическим направлением роста.

Рост доменов второго полупроводника проведен по единообразной схеме синтеза в системе ацетат кадмия (ацетат цинка) – октадецен (дифениловый эфир) – олеиновая кислота. Ацетат кадмия (цинка) предварительно

трансформировался в олеат кадмия (цинка) при взаимодействии с олеиновой кислотой. В полученный раствор 0.93 М олеата кадмия или олеата цинка в Ph₂O или ODE добавлялись затравочные наночастицы халькогенидов кадмия. Рост доменов второго полупроводника проводился при постепенном добавлении анионного прекурсора 1 М ТОР:Х до максимального отношения [Me]:[TOP:E] = 1:1, где Me – Cd или Zn, E – Te, Se или S. Альтернативно использовано добавление смеси катионного и анионного прекурсоров с соотношением [Me]:[TOP:E] = 1:1 к раствору затравочных наночастиц в чистом растворителе. Размеры доменов второго полупроводника задавались количеством добавленного анионного прекурсора с предельной величиной, отвечающей [Cd]: [TOP:X] = 1:1, либо общим количеством смешанного прекурсора. Описанные в литературе методы синтеза подобных наноструктур, как правило, сводились к одновременному добавлению смеси прекурсоров. В настоящей работе предложен и апробирован метод добавления анионного имеющий преимущество прекурсора, В плане меньшего количества добавляемых реагентов, что позволяет избежать разбавления реакционной смеси, а также отсутствие необходимости двух инжекционных каналов, если прекурсоры реагируют между собой до инжекции.

Основными операционными параметрами 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. В работе использованы концентрации затравочных наночастиц (2-6)·10¹⁷ см⁻³, что в 4-6 раз ниже значений, получаемых при синтезе индивидуальных наночастиц в идентичных по концентрации прекурсоров и температурам условиях.

При больших концентрациях рост второго полупроводника приводил к слишком малому размеру/объему доменов. При меньшей концентрации затравочных наночастиц наблюдалось конкурентное гомогенное

зародышеобразование, возникающее при концентрации наночастиц менее 10¹⁶ см⁻³, как показано при размерно-селективном осаждении фракций наночастиц из реакционной смеси. Для устранения этой проблемы в случае осаждения толстой/протяженной оболочки, требующего больших количеств прекурсора, использованы последовательные циклы роста с промежуточным выделением полупродукта.



Рис.22 (а) Спектры поглощения наноструктур CdTe/CdSe после роста (сплошные линии) и фракций, полученных при размерно-селективном осаждении (пунктирные линии). (б) Спектральный сдвиг полосы λ ех размерного перехода наноструктур CdTe/CdSe при порционном добавлении 0.1 ммоль прекурсоров для роста оболочки. (в) Кинетика сдвига $\Delta\lambda$ нижней по энергии полосы поглощения наноструктур после добавления аликвоты прекурсоров: (1) CdTe/CdSe (оптическая плотность исходного раствора тетраподов CdTe 8 см⁻¹), (2) CdTe/CdS (8 см⁻¹), (3) CdTe/CdS (28 см⁻¹). (г) Зависимость размеров d_{grown} наноструктур CdSe/CdS от количества добавленного прекурсора халькогена v(TOPS) при температуре роста 220°C и концентрации затравочных наночастиц CdSe с 1·10¹⁷ см⁻³. Сплошная красная линия – аппроксимация степенной зависимостью.

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 прекурсора на осаждение второго полупроводника. Кинетика спектрального сдвига нижней по энергии полосы поглощения показана на примере роста оболочки CdSe на тетраподах CdTe с концентрацией 2·10¹⁷ см⁻³ (рис.226) 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 1.7.10-3 ммоль/мин. Для дальнейших экспериментов скорость добавления выбиралась порядка этой величины. Таким образом, скорость добавления анионного прекрсора/смеси прекурсоров, используемая для роста $(1-2)\cdot 10^{-3}$ наноструктур полупроводник1/полупроводник2, составила ммоль/мин, что соответствует добавлению анионного прекорсора 1 М ТОР:Х со скоростью 2.10-3 мл/мин. Сравнительный анализ кинетики осаждения оболочки сульфида и селенида кадмия при разных концентрациях затравочных тетраподов CdTe показан на рис.22в. Так, для роста оболочки CdS на тетраподах с исходной концентрацией наночастиц порядка 2.3·10¹⁷ см⁻³ (оптическая плотность ростового раствора на длине волны размерного поглощения 30 см⁻¹) полный сдвиг после добавления 0.1 ммоль прекурсоров составил 30 нм. При меньшей концентрации тетраподов порядка 0.7·10¹⁷ см⁻³ (оптическая плотность 10 см⁻¹) величина сдвига в аналогичных условиях возросла до 70 нм, что закономерно отвечает большей толщине оболочки. Время выхода спектрального сдвига на насыщение при этом составило около 15 мин. В случае роста оболочки CdSe в аналогичных условиях время выхода экситонного сдвига на насыщение увеличивалось до 50 мин. Различие времен, необходимых для полного осаждения прекурсоров в случае систем CdTe/CdS

и CdTe/CdSe, может говорить о большей скорости роста CdS по сравнению с CdSe.

Таблица 7. Основные структурные параметры роста, u морфологические характеристики, эффективность осаждения для полупроводник1/полупроводник2. Кристаллические наноструктур фазы обозначены: zb-цинковая обманка, wz-вюрцит. Т_s-температура роста, [hkl]преимущественное направление роста.

Наноструктура,	Материал ядра,	T_g , отноше-	[hkl], структура	Макс. объем	Выход
тип гетеро-	морфология,	ние М]:[ОА],	и сплошность	и размер	реакции
перехода	фаза	концентрация	домена	домена	осаждения
		затравок, см ⁻³			
		_			
CdSe/CdS, I,	CdSe,	200-220°C,	[111], zb,	187 нм ³ , 5 нм	68±3 %
Ядро/оболочка	сферические,	$1:3, 2\cdot10^{17}$	сплошной		
	zb				
				2	
CdSe/CdTe, II,	CdSe,	200-210°C,	[111], zb,	111 нм ³ , 4 нм	71±3 %
Ядро/оболочка	сферические,	$1:3, 2\cdot 10^{17}$	сплошной		
	zb				
	0.10	250 26000	[001] 1	21 3 2	7.00/
CdS/ZnSe, II,	CdS,	250-260°C,	[001], zb,	21 нм ³ , 2 нм	7±2 %
Гетеродимеры	сферические,	$1:3, 2\cdot 10^{16}$	островковый		
	zb				
	CdTa	220 220°C		$47 m s^3 + 2 m s$	27+2.0/
	Cure,	220-230 C,	[hkh+k0], -	4/ HM [*] , 1.2 HM	3/±3 %
Ядро/оболочка	тетраподы, wz	1:3, (0.5-	островковый		
		1).1017			
CdTe/CdSe II	CdTe	200°C 1·3	$[hk\overline{h+k}0]$ WZ	104 нм ³ 15	65+3 %
		200 0, 1.0,	$[n \kappa n + \kappa 0], \cdots 2,$		00-0 / 0
лдрогооолочка	тетраподы, wz	$(1-2) \cdot 10^{17}$	сплошной	нм	
CdTe/CdSe, II,	CdTe,	200°C, 1:2,	[0001], wz,	175 нм ³ , 9 нм	78±3 %
Гетеродимеры	тетраподы, wz	$(1-2)\cdot 10^{17}$	островковый		
		(1 2) 10			

В оптимальных условиях роста размер наноструктур определялся количеством добавленного прекурсора. На рис.22 (г) показана зависимость размера d_{grown} наноструктур наноструктур CdSe/CdS от количества

добавленного прекурсора халькогена v(TOPS) при температуре роста 220°С и концентрации затравочных наночастиц CdSe с $1 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Детали определения размеров исходя из оптических данных описаны в разделе 4.6. Можно видеть, что линейный размер при формировании наноструктур ядро/оболочка следует ожидаемой из геометрических соображений зависимости d ~ $(V_0+V)^{1/3}$, где объем оболочки V пропорционален количеству добавленного прекурсора. Гладкая зависимость указывает на эффективность осаждения на затравках нанометровых размеров.

200-220°C Выбранные температуры роста составили ЛЛЯ роста оболочки/доменов CdS и CdSe. Обращает на себя внимание факт более низкой температуры осаждения CdS по сравнению с ростом индивидуальных наночастиц CdS (280-290°C, раздел 3.1.), что позволяет связать более низкие температуры с отсутствием порога зародышеобразования при осаждении на предварительно сформированных наночастицах. В тоже время температуры 200-220°С были недостаточны для роста ZnSe. В этом случае была использована более высокая температура 250-260°С, а также добавлен додециламин как активатор роста, что предложено в работе [63] для роста наночастиц ZnSe. В отсутствие додециламина формирование оболочки ZnSe было невозможным. Также концентрация затравочных наночастиц CdS была снижена до величин 10¹⁶ см⁻³ для увеличения объема осажденной оболочки.

Основные параметры синтеза и соответствующие структурные и морфологические характеристики полученных наноструктур суммированы в табл.7.

4.2. Морфология и размеры наноструктур полупроводник1/ полупроводник2.

Морфология синтезированных наноструктур зависела от нескольких факторов: морфологии затравочных наночастиц, рассогласования параметров кристаллических решеток полупроводников, входящих в состав, и соотношения [Cd]:[OA] в ростовом растворе. Учитывая разнообразие

полученных форм, в дальнейшем в качестве характеристики сформированной наноструктуры выбран объем осажденного полупроводника, приходящийся на затравочную наночастицу, который определялся исходя из оптических данных *in-situ* (раздел 4.6.).

В случае роста на сферических затравочных наночастицах, в качестве которых выступали наночастицы CdSe и CdS с модификацией цинковой обманки, наблюдалось либо формирование наноструктур ядро/оболочка со сплошной оболочкой, либо рост второго полупроводника отдельными Рост наиболее высококачественной доменами. сплошной оболочки наблюдался в случае наноструктур CdSe/CdS и CdSe/CdTe с приемлемым рассогласованием параметров кристаллической ячейки затравки И полупроводника 4.3 и 6.4% соответственно. осаждаемого Обзорные ПЭМ низкого разрешения для данных наноструктур с изображения последовательно утолщающейся оболочкой показаны на рис.23, как результата 4-х циклов осаждения по 0.5 ммоля прекурсора на 1017 затравочных наночастиц.



Рис.23. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения для наноструктур, выращенных на (а) затравках CdSe размером 3.1±0.5 нм: (б-г) наноструктуры CdSe/CdS с объемом оболочки CdS 15, 97, 187 нм³, и (д) затравках CdSe размером 3.0±0.4 нм: (е-з) наноструктуры CdSe/CdTe с объемом оболочки CdTe 19, 36, 111 нм³.

На рис.23а-г показано формирование наноструктур CdSe/CdS на затравках CdSe с размером 3.1±0.5 нм после 1, 3 и 4 циклов осаждения оболочки с последовательно увеличивающимся линейным размером полученных наноструктур 3.9±0.6, 5.7±0.8 и 11.8±1.7 нм. После первого цикла роста (объем оболочки 15 нм³, толщина порядка 1 нм) увеличивается диаметр наночастиц, сохраняя сферическую форму и свидетельствуя о равномерности покрытия. Дальнейшее осаждение CdS (объем оболочки 97 нм³) приводит к появлению огранки наночастиц и, при осаждении 187 нм³, к формированию наноструктур с выраженной формой тетраэдра. Аналогичная картина наблюдалась для наноструктур CdSe/CdTe с размерами 4.0±0.5, 7.5±1.0 и 10.2±1.5 нм на затравках CdSe с размером 3.0±0.4 нм (рис.23д-и). Вначале формировалась сплошная оболочка, несмотря на увеличение рассогласования параметров решетки полупроводников, приводя к увеличению размера сферических наночастиц. Дальнейшее увеличение объема оболочки приводило к огранке наноструктур и формированию формы тетраэдра. Необходимо заметить, что как в случае наноструктур CdSe/CdS, так и CdSe/CdTe увеличение размера оболочки приводило к увеличению распределения размеров примерно в 3 раза большему, чем данная величина для исходных затравок. Этот эффект наблюдался при медленном росте для всех исследованных наноструктур и скорее всего связан с отсутствием режима фокусировки размеров при медленном росте при низком пересыщении. Это отличает условия формирования оболочки от условий роста затравок, синтезируемых в режиме фокусировки в условиях высокого пересыщения. Для наноструктур CdSe/CdS и CdSe/CdTe формирование тетраэдрической формы свидетельствует о росте вдоль кристаллографических направлений серии {111}.

В случае роста оболочки ZnSe объемом 21 нм³ на сферических затравках CdS с размером 4.3 нм, что показано на рис.24(а,б), изначально правильная сферическая форма наночастиц искажалась. Детальное рассмотрение показывает рост оболочки ZnSe преимущественно в виде доменов и появление асимметрии наночастиц, оцененную как фактор анизотропии большего и

меньшего размеров (рис.24в), что может указывает на не изотропное формирование оболочки. Наблюдалось формирование 1-2 доменов ZnSe на затравочной наночастице CdS. Такое поведение, однако, не может быть приписано исключительно рассогласованию параметров решетки, составляющему 2.3%, что меньше такового для случаев CdSe/CdS и CdSe/CdTe. Скорее, эффект можно также отнести к неэффективности реакции образования ZnSe [63]. В силу затруднений осаждения оболочки синтез был ограничен одним циклом роста 0.5 ммоля прекурсоров на 10¹⁶ затравок.



Рис.24. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения для (a) наночастиц CdS с размером 4.3±0.4 нм и (б) наноструктур CdS/ZnSe на их основе с объемом оболочки 21 нм³. На вставке схематичное изображение наноструктуры. На увеличенном изображении желтыми стрелками показаны домены второго полупроводника ZnSe. (в) Фактор анизотропии (соотношения сторон) большего и меньшего размеров для исходных наночастиц CdS и наноструктур CdS/ZnSe.

В случае роста на анизотропных затравочных наночастицах, в качестве которых выступали тетраподы CdTe с модификацией вюрцита, наблюдался либо островковый рост, либо формирование доменов второго полупроводника, образующих сплошную оболочку или селективно растущих на определенных гранях. Для наноструктур CdTe/CdS с максимальным рассогласованием параметров решетки 11.4% наблюдалось островковое осаждение оболочки и формирование доменов CdS с формой, близкой к сферической (рис.25), что отвечало преимущественному осаждению материала оболочки на боковой поверхности луча тетрапода.



Рис.25. (а) Изображения ПЭМ низкого разрешения наночастиц CdTe с формой тетрапода, и (б) наноструктур CdTe/CdS на их основе с объемом оболочки 28 нм³. Желтыми стрелками показаны домены второго полупроводника CdS.

Необходимо отметить, что наблюдается также некоторое количество наночастиц сферической формы с одновременным появлением наностержнй и триподов, по всей видимости в результате разрушения тетраподов. Также, в силу затруднений осаждения оболочки, синтез был ограничен одним циклом роста 0.5 ммоля прекурсоров на 5.10¹⁶ затравок.

Рост оболочки CdSe, имеющей меньшее по сравнению с CdS параметров 6.7%, оказался рассогласование вполне успешен. Было обнаружено принципиальное влияние концентрации стабилизатора (олеиновой кислоты) рост наноструктур на на основе тетраподов. Неэквивалентность полярной катионной плоскости торцевой поверхности луча (0001) и набора плоскостей семейства направлений [hkh+k0]. отвечающих неполярным катион-анионным плоскостям латеральной луча, оказались имеющими влияние на эффективность поверхности осаждения в зависимости от присутствия свободной олеиновой кислоты. [Cd]:[OA] в катионном прекурсоре соотношения 1:2. Контроль OT отвечающему чистому олеату кадмия и отсутствию олеиновой кислоты, до 1:3, свободной олеиновой отвечающему присутствию кислоты, позволил варьировать кристаллографическое направление роста оболочки CdSe. Результаты анализа морфологии наноструктур CdTe/CdSe методом ПЭМ показаны на рис.26.



Рис.26. Изображения ПЭМ низкого разрешения (а, в) затравочных наночастиц CdTe с формой тетрапода с длиной лучей 12 ± 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 CdTe, желтым – CdSe.

В присутствии олеиновой кислоты [Cd]:[OA] = 1:3 наблюдался изотропный рост оболочки на боковой поверхности лучей тетрапода вдоль кристаллографических направлений семейства [hkh+k0],отвечающих неполярным анион-катионным граням (рис.26г,д,е). Осаждение оболочки приводило к утолщению лучей на 2-3 нм, тогда как их длина практически не изменялась. При более детальном рассмотрении видно трансформацию лучей тетрапода в гантеле-подобные домены. По всей видимости, стерические ограничения на толщину и стерически-затрудненный подвод прекурсоров в области, контактирующие с центром тетрапода, приводит к неравномерному распределению материала оболочки ПО длине луча. Одновременно стерические затруднения накладывают ограничения на толщину оболочки. Можно оценить, что для использованных тетраподов с длиной лучей 12 нм и толщиной 2.2 нм максимальная толщина толщина оболочки равна 1.7 нм. Можно отметить, что синтезированные наноструктуры имело высокую однородность формы.

свободной Синтез в отсутствии олеиновой кислоты при стехиометрическом соотношении [Cd]:[OA] = 1:2 принципиально изменил морфологию полученных наноструктур CdTe/CdSe (рис.26ж,з,и). В этом случае рост домена CdSe происходил высокоселективно на торцах лучей на чисто катионной плоскости (0001). При этом наблюдался рост CdSe в кристаллографическом направлении [0001] с формированием анизотропного домена с диаметром, равном диаметру луча затравочного тетрапода. При росте на затравочных тетраподах с длиной лучей 12±1 нм в синтезированных наноструктурах происходило удлинение лучей на 9 нм до длины 21±2 нм, при этом их толщина практически не изменялась. Видно, что все наночастицы имеют выраженную форму удлиненных тетраподов с практическим частиц (96%) посторонних отсутствием однородность формы). Это подтверждает оптимальные условия роста, приводящие К полному расходованию прекурсора на формирование наноструктур и отсутствие какойлибо деградации. Обнаруженный эффект влияния концентрации олеиновой кислоты на направление роста доменов CdSe может быть приписан блокированию роста грани (0001) при адсорбции свободной олеиновой кислоты при соотношении [Cd]:[OA] = 1:3, имеющей высокое сродство к катион-терминированной поверхности [41, 51, 100]. Полное связывание олеиновой кислоты в олеат кадмия при [Cd]:[OA] = 1:2 исключало пассивацию и приводило к росту CdSe на торцевой поверхности луча тетрапода CdTe (0001), имеющей минимальное рассогласование параметров.

4.3. Состав, кристаллическая структура и формирование эпитаксиального гетероконтакта наноструктур полупроводник1/полупроводник2.

Элементный состав наноструктур полупроводник1/полупроводник2 был

изучен методами РФЭС и РФлА. На рис.27 приведены результаты сравнения состава исходных затравочных наночастиц и синтезированных на их основе наноструктур на примере CdS/ZnSe и CdTe/CdSe. Исследование наноструктур CdS/ZnSe методом РФЭС показало, что при формировании доменов ZnSe в спектре появляются полосы переходов Zn2p, Zn2s, Zn3p и Se3d в дополнению к переходам Cd3p, Cd3d, Cd4s и S2s, S2p, отвечающих ядру CdS. В случае наноструктур CdTe/CdSe исследование методом РФлА показало появление переходов Se K_{α 1} и Se K_{β 1} при формировании доменов CdSe в дополнении к Cd K_{α 1}, Cd K_{β 1} и Te K_{α 1}, β 1, отвечающим затравочным наночастицам CdTe что подтверждает элементный состав наноструктур.



Рис.27. (а) Рентгеновские фотоэлектронные спектры исходных наночастиц CdS (зеленая линия) и наноструктур CdS/ZnSe (красная линия) на их основе. (б) Спектры ренгеновской флуоресценции исходных наночастиц CdTe (черная линия) и наноструктур CdTe/CdSe (красная линия) на их основе.

Модификация кристаллической структуры составляющих формировании кристаллических доменов при наноструктур полупроводник1/полупроводник2 комбинацией была изучена методов рентгеновской и электронной дифракции и ПЭМВР. Основными задачами кристаллографических были установление направлений роста И эпитаксиального характера гетероконтакта полупроводник1/полупроводник2.

Рост оболочки в случае наноструктур CdSe/CdS с минимальным рассогласованием параметров ячейки сохранял структуру цинковой обманки

исходных затравочных наночастиц CdSe, что видно на рис.28а для дифрактограмм образцов с последовательно увеличивающимся объемом оболочки. Наблюдается последовательное уменьшение параметра ячейки, выражающееся в сдвиге положения всех наблюдаемых отражений (111), (220) и (331) в сторону больших углов, при этом новых отражений не появляется. При достижении объема оболочки 187 нм³ положения отражений наноструктур близки с таковыми для объемного CdS и при этом появляется отражение (200), характерное для CdS, что вполне согласуется с большой долей CdS 92 об.% в наноструктуре.



Рис.28. (а) Рентгеновские дифрактограммы образцов наноструктур CdSe/CdS с последовательно увеличивающейся толщиной оболочки CdS: 0 – исходные наночастицы CdSe, 1-4 – наноструктуры с объемом оболочки 15, 60, 97, 187 нм³. Штрихами показаны положения отражений для объемного CdSe и CdS со структурой цинковой обманки. (б) Зависимость параметра ячейки наноструктур (левая ось) и относительная деформации ядра (правая ось) от кубического корня из объема оболочки CdS. Цветные пунктирные линии – аппроксимация сигмоидной функцией.

Рассчетное значение параметра ячейки наноструктуры закономерно уменьшается в зависимости от объема CdS. Такое поведение указывает на совпадении параметров ячейки ядра и оболочки, что отвечает релаксации структуры, причем ядро CdSe испытывает сжимающие деформации, а оболочка CdS – растягивающие. Зависимость параметра от кубического корня из объема CdS, характеризующего линейный размер домена CdS,

удовлетворительно следует сигмоидной функции, меняясь между значениями параметров объемных CdSe и CdS и претерпевая перегиб при размерах 3-5 нм, как показанно на рис.286. Величина деформации сжатия ядра CdSe увеличивается до 4.1%, практически достигая величины рассогласования параметров ячеек CdSe и CdS, также следуя сигмоидной зависимости симбатно с параметром ячейки. Такое последовательное уменьшение параметров ячейки в сформированной наноструктуре и соответствующие деформации при увеличении размера оболочки указывает на псевдоморфный эпитаксиальный характер роста оболочки.

Дальнейший анализ был проведен методом ПЭМВР, как показано на рис.29а для изображения единичной наноструктуры CdSe/CdS для образца с самой толстой оболочкой 187 нм³. Наноструктура имеет треугольную форму с симметрией в проекции, что 3-x кратной вполне согласуется с предположением о тетраэдрической форме наноструктур, наблюдаемых Наблюдаемые сверху. колонки атомов подтверждают выраженный кристаллический характер.

FFT преобразование с симметрией 6-го порядка может быть соотнесено с [111] направлением структуры цинковой обманки *F*-43*m* с отражениями серии {220}. Это также подтверждается межплоскостным расстоянием 0.23 нм вдоль направления [02-2], близким к таковому для объемного CdS, что также согласуется с результатами рентгеновской дифракции. Увеличенное изображение участка, захватывающего гетерограницу CdSe-CdS, демонстрирует непрерывную последовательность колонок атомов, что указывает на эпитаксиальный характер гетероконтакта с формированием когерентного гетероперехода.



Рис.29. (а) Изображение ПЭМВР единичной наноструктуры CdSe/CdS с тетраэдрической формой и объемом оболочки 187 нм³, выращенной на затравках CdSe с размером 3.1±0.5 нм. Желтые линии ограничивают области доменов CdSe и CdS. На вставках: FFT преобразование области наноструктуры; увеличенная область наноструктуры, отвечающая красному прямоугольнику.(б, в, г) Изображения HAADF-STEM с разным увеличением наноструктур CdSe/CdS с тетраэдрической формой. Белыми стрелками показано ядро CdSe. На вставках (г) FFT преобразование двух областей, отмеченных A и B. (д) Схема роста наноструктуры с тетраэдрической формой на ядре цтнковой обманки. Красные стрелки показывают направление роста [111].

Для визуализации структуры ядро-оболочка был использован режим HAADF-STEM. Поскольку некогерентное рассеяние электронов, зарегистрированное детектором, сильно зависит от атомного номера элемента Z, особенностью этого режима визуализации будет его чувствительность к локальным изменениям химического состава, особенно к флуктуациям концентрации элементов со значительно отличающимися атомными номерами (Z-контраст), такими как в данном случае сера Z = 16 и селен Z = 34. Обзорное изображение HAADF-STEM низкого разрешения показано на рис.296, четко выраженные частицы с правильной треугольной формой, аналогичные по размерам и форме наблюдаемым в ПЭМ на рис.23г. Структура ядро-оболочка четко визуализируется при большем увеличении (рис.29в). Ядро CdSe выглядит ярче, чем остальная частица из-за большего атомного номера Se, и хорошо прослеживается для всех наблюдаемых частиц.

Наблюдаемый размер ядер CdSe около 3.8±0.8 нм хорошо согласуется с заложенным размером затравочных наночастиц CdSe, показанных на рис.29а. Изображения HAADF-STEM с большим увеличением показывают некоторые кристаллографические особенности частиц. Можно видеть две частицы в [011] и [001] ориентациях (рис.29г), как следует из FFT преобразования указанных областей. Четкие колонки атомов подтверждают высокую кристалличность, причем во всех случаях наблюдается структура цинковой обманки с параметром а ≈ 5.7 Å, согласующийся с рентгеновской дифракцией. Таким образом, отсутствие разориентированных относительно ядра областей и непрерывный переход атомных колонок между ядром и оболочкой для наночастиц, наблюдаемых в различных [111], [011] и [001] ориентациях, подтверждают эпитаксиальный характер данных наноструктур. Рост домена CdS происходит в кристаллографическом направлении [111], как следует из формирования наночастиц с формой тетраэдра показано на схеме рис.29д. Ядро CdSe со структурой цинковой обманки можно схематично представить как октаэдр с 8 гранями семейства {111} [165]. Постепенное осаждение оболочки идет на 4 катион-терминированных гранях (111) из 8 граней данного семейства с постепенным удлинением домена и зарастанием данных граней, формируя на промежеточном этапе обрезанный тетраэдр. При дальнейшем росте формируется вершины тетраэдра, которые можно наблюдать на изображениях ПЭМ для финальных наноструктур. Дальнейшее осаждения

материала оболочки продолжает рост в направлении продолжения четырех вершин и формирует структуру, подобную тетраподу, что наблюдалось для наноструктур CdSe/CdTe с максимальным объемом оболочки, показанных на рис.23и.

Кристаллическая структура наноструктур CdS/ZnSe была изучена методами рентгеновской дифракции и ПЭМВР. На дифрактограмме (рис.30) исходных наночастиц CdS видны интенсивные отражения (111), (200), (220) и (311), отвечающие структуре цинковой обманки. Формирование доменов ZnSe приводит к сохранению структуры отражений с одновременным их сдвигом в сторону больших углов. Это подтверждает кристаллическую структуру цинковой обманки для сформированных наноструктур. Сдвиг отражений при сопоставимых долях CdS и ZnSe (объемы 41 и 21 нм³) указывает на сжатие решетки CdS в силу эпитаксиального роста ZnSe с меньшим параметром элементарной ячейки.



Рис.30. Рентгеновские дифрактограммы образца наночастиц CdS и наноструктур CdS/ZnSe на их основе. Отражение (400) возникает из-за подложки Si (100).

Кристаллическую структуру цинковой обманки для наноструктур CdS/ZnSe подтверждает исследование методом HAADF-STEM (рис.31а,б). На изображении видны кристаллические частицы неправильной формы с размерами от 3 до 11 нм со средним размером 6±2 nm с четкими проекциями

колонок атомов. FFT преобразование изображения единичной наноструктуры, выделенной белым квадратом, показывает набор пятен, отвечающий ориентации наноструктуры с пространственной группой цинковой обманки *F*-43*m* в направлении [001].



Изображение HAADF-STEM нескольких наноструктур Puc.31. (a)CdS/ZnSe с объемом оболочки 21 см³. На вставке FFT преобразование области, показанной красным квадратом. (б) 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 CdS/ZnSe, отвеающее направлению [310]. (г-ж) Изображение HAADF-STEM нескольких наноструктур CdS/ZnSe и карты STEM-EDX распределения цинка и кадмия для данной области.

Дальнейшее исследование проведено на единичной наноструктуре CdS/ZnSe методом ПЭМВР (рис.31в). Наноструктура имеет форму двух

соединенных наночастиц с формой, близкой к сферической, т.е. имеет морфологию гетеродимера. Отношение размеров и, соответственно, объемов наночастиц согласуется с заложенными объемами CdS и ZnSe, и позволяет сделать заключение, что больший шар отвечает ядру CdS, а меньший – домену ZnSe. Данное заключение подтверждается картированием элементного состава методом STEM-EDX, как показано на рис.31г-ж. Как можно видеть, центральные области со средним размером 4 нм в частицах неправильной формы обогащены кадмием, что позволяет отнести их к CdS. Образования, окружающие центральные области, с средней протяженностью до 2 нм обогащены цинком и могут быть соотнесены с ZnSe.

На изображение ПЭМВР наблюдаемые четкие проекции колонок атомов подтверждают кристаллический характер. FFT преобразование изображения показывает набор точек, который отвечающий [310] направлению структуры цинковой обманки. Направление роста домена ZnSe может быть соотнесено с направлением [001], что отвечает катион-терминированной плоскости в структуре цинковой обманки. Межплоскостное расстояние 0.29 HM, отвечающее (002), согласуется с результатами рентгеновской дифракции. Непрерывная последовательность атомных колонок на границе доменов ZnSe-CdS кристаллической соориентированность И структуры двух областей кристаллических указывают на эпитаксиальный характер наноструктуры с когерентной гетерограницей.

Исследование наноструктур CdTe/CdSe методом рентгеновской дифракции (рис.32а) показало, что формирование оболочки CdSe на латеральной поверхности луча CdTe искажает дифракционную картину для исходных тетраподов CdTe. Наблюдается уширение исходных отражений, которые можно разложить на компоненты, отвечающие CdTe и CdSe структуры вюрцита. Это обусловлено малой толщиной (менее 2 нм) доменов CdSe, которые не дают отдельных разрешимых отражений.



Рис.32. (а) Дифрактограммы наноструктур CdTe/CdSe с оболочкой CdSe на латеральной поверхности луча. Шрихи – отражения объемных CdTe (зелен.) и CdSe (красн.) с модификацией вюрцита. (б) Дифрактограммы исходных тетраподов CdTe и наноструктур CdTe/CdSe с селективновыросшим доменом CdSe. Шрихи – отражения объемных CdTe (красн.) и CdSe (черный) с модификацией вюрцита. Стрелками показаны наиболее яркие отличия.

В тоже время в случае селективного роста на торцевой поверхности в дополнение к отражениям CdTe появляются отражения CdSe (рис.326), что подтверждает факт формирования протяженных (до 12 нм) доменов CdSe. Стрелками показаны наиболее яркие отличия. Растет интенсивность отражений CdSe (002) при 26°20 и (112) при 50°20. Отражения (002) CdSe и (101) CdTe сильно перекрываются, но (10*l*) отражения тетраподов CdTe обычно подавлены, что указывает на происхождение отражения на 26° из узкого (002) отражения анизотропного домена CdSe. Положение отражений для наноструктуры CdTe/CdSe смещены в область больших углов 20, что указывает на сжатие кристаллической решетки ядра CdTe при формировании доменов CdSe.

HAADF-STEM образец был использован Для анализа методом CdTe/CdSe высокой морфологического наноструктур с степенью совершенства, что подтверждено анализом ПЭМ большого ансамбля площади 2.5x2.5 показано рис.33а. наноструктур на мкм, как на Репрезентативное изображение HAADF-STEM (рис.33б) показывает луч наноструктуры CdTe/CdSe, построенный из последовательных доменов CdTe и CdSe. Можно видеть вариации (порядка 2 монослоев) диаметра вдоль

длинной оси, которые можно отнести к частичному осаждению материала второго полупроводника на латеральную поверхность затравочного тетрапода и созреванию Освальда в ходе роста. Более толстая часть, примыкающая к центру ветвления, отвечает домену CdTe с длиной 9 нм, коррелирующую с результатами ПЭМ. Это согласуется с элементным контрастом в изображениях HAADF-STEM, с более яркой областью, отвечающей домену CdTe. Как домен CdTe, так и домен CdTe демонстрируют четкие проекции колонок атомом.



Рис.33. (а) Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения ансамбля наноструктур CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe с селективно-выросшим доменом CdSe. На вставке – увеличенное изображение участка ансамбля, показанного желтым квадратом. (б) Изображение HAADF-STEM единичной наноструктуры CdTe/CdSe, состоящей из тетрапода CdTe и анизотропных доменов CdSe, селективно выращенных на торцевых поверхностях лучей.

Межплоскостное расстояние c/2 вдоль оси луча различается, большая величина 3.62±0.12 Å найдена для домена CdTe и меньшая 3.47±0.12 Å для домена CdSe. Аналогично, параметр $a = 4.1\pm0.1$ Å найден для CdSe, и 5.1±0.2 Å для CdTe. Эти величины близки к данным для объемных полупроводников, однако некоторое уменьшение найдено CdTe и увеличение для CdSe, что согласуется с растягивающими напряжениями в ядре. Разные значения параметров решетки доменов связаны с протяженностью луча порядка 20 нм в

отличие от наноструктур CdSe/CdS и CdS/ZnSe с меньшей линейной протяженностью и единым межплоскостным расстоянием для ядра и домена второго полупроводника. Одновременно непрерывная последовательность колонок атомов на гетерогранице и соориентированность кристаллических решеток доменов указывает на эпитаксиальный рост домена CdSe и формирование когерентной гетерограницы, что согласуется с результатами рентгеновской дифракции.

4.4. Оптические свойства наноструктур полупроводник1/полупроводник2.

В данном разделе приведены результаты исследования оптических свойств наноструктур полупроводник1/полупроводник2 методами спектроскопии поглощения и люминесценции, а также время-разрешенной люминесценции. Изучено поведение полос размерных переходов в видимой и ближней ИК спектральных областях в зависимости от размера (объема), ориентации доменов второго полупроводника и типа гетероперехода.

4.4.1. Оптические свойства наноструктур полупроводник1/полупроводник2 с типом I гетероперехода.

Модификация спектров поглощения и люминесценции наноструктур CdSe/CdS с гетеропереходом типа I, выращенных на затравках CdSe с размером 2.8±0.4 нм, при увеличении объема оболочки CdS до 48 нм³, что соответствовало толщине оболочки порядка 1 нм, показана на рис.34а. Наблюдается монотонный сдвиг нижней по энергии полосы в область меньших энергий, с сохранением выраженного перехода в спектре поглощения. Полоса люминесценции при этом монотонно сдвигалась из зеленой в желтую спектральную область, симбатно со сдвигом полосы поглощения, что приводило к монотонному изменению цвета люминесценции из зеленого в желтый, как показано на вставке к рис.34а. Поведение квантового выхода носило немонотонный характер, существенно увеличиваясь при
формировании тонкой оболочки до 1 нм с 8 до 60%, при дальнейшем росте толщины оболочки более 1.5 нм, напротив, квантовый выход уменьшался до 20% при толщине порядка 5 нм.



Рис.34. (а) Модификация спектров поглощения наноструктур CdSe/CdS, выращенных на затравках CdSe с размером 2.8 нм, при увеличении объема оболочки CdS до 48 нм³. На вставке: фотография серии образцов, демонстрирующая изменение цвета люминесценции. (б) Модификация спектров поглощения наноструктур CdSe/CdS, выращенных на затравках CdSe с размером 3.1±0.5 нм, с объемом оболочки CdS 15, 97, 187 нм³. Показана полоса люминесценции финального образца. На врезке: увеличенный участок спектра вблизи размерного перехода, величина поглощения нормирована на исходные наночастицы CdSe. (в) Спектральное положение максимума размерной полосы и (г) коэффициента поглощения в зависимости от добавленного количества прекурсора, пересчитанного в объем V_{added} оболочки CdS. Пунктиром показаны аналогичные зависимости, рассчитанные для идентичных по объему наночастиц CdSe. Вертикальные линии –объем CdS из данных ПЭМ. Сплошные линии – аппроксимация степенной зависимостью.

Толщина оболочки, отвечающая началу уменьшения квантового выхода люминесценции, достаточно близка к толщине, отвечающей перегибу на зависимости величины деформации сжатия ядра от кубического корня из объема оболочки, показанного на рис.286. Это позволяет связать уменьшение люминесценции при формировании толстой оболочки с вкладом механических напряжений. Обращает на себя внимание сужение полосы поглощения примерно в 1.5 раза при росте оболочки. В тоже время существенно увеличивается поглощение в УФ области, что будет обсуждаться в дальнейшем.

На рис.34б показана аналогичная модификация спектров поглощения наноструктур CdSe/CdS, выращенных на затравках CdSe с размером 3.1 ± 0.5 нм, имеющих объем оболочки CdS 15, 97, 187 нм³. Рост оболочки CdS приводит к сдвигу размерного перехода в красную область на 45 нм относительно исходных наночастиц CdSe, что соответствует уменьшению энергии на 160 мэВ. Зависимость спектрального положения максимума размерной полосы от заложенного объема V_{added} оболочки CdS показана на рис.34в.

Заложенный объем оболочки рассчитан исходя из количества прекурсора, добавленного для роста оболочки прекурсора халькогена. Для ясности реальный объем CdS из данных ПЭМ показан вертикальными штриховыми линиями. Изменение спектрального положения полосы при увеличении объема CdS носит монотонный характер. Сплошной линией показана аппроксимация степенной зависимостью спектрального положения от объема оболочки с показателем степени 0.15. Такая полиномиальная зависимость описана для наночастиц индивидуальных халькогенидов кадмия [286]. Быстро увеличиваясь вначале, спектральное положение приближается к значению 615 нм. Данный предел отвечает делокализации электрона по всему объему наноструктуры, в то время как дырка строго локализована в ядре CdSe и границы оболочки CdS не оказывают влияние на энергию уровня дырки. В пользу этого говорит также сравнение спектрального положения полосы с положением размерного перехода, теоретически рассчитанного, используя данные [286] для сферической наночастицы CdSe, имеющей такой же объем, как и наноструктура, что показано пунктирной линией. Для вычисления спектрального максимума поглощения коэффициента положения И

поглощения для наночастиц CdSe равного объема использовался полный CdSe/CdS объем наноструктуры (оболочка И ядро), который аппроксимировался вычислялся сферой И диаметр, которого для рассчитывались характеристики исходя из литературных данных. Можно видеть, что спектральный сдвиг полосы поглощения для наноструктуры в 1.65 раза меньше, чем для наночастицы CdSe, что также указывает на сильную локализацию дырки в ядре CdSe. Спектральный сдвиг для наночастиц CdSe от объема (в данном случае ядра) также носит степенной характер, однако с большим по сравнению с наночастицами ядро/оболочка показателем степени, равным 0.3. Таким образом, уменьшение энергии обусловлено только понижением электронного уровня, и наблюдаемая величина уменьшения сдвига близка к отношению эффективной массы электрона к приведенной массе экситона.

На сильную локализацию дырки в ядре указывает также поведение коэффициента поглощения полосы нижнего по энергии размерного перехода. Как показано на рис.34г, рост оболочки CdS до 187 нм³ приводит к увеличению коэффициента поглощения размерной полосы наноструктуры примерно в 2.5 раза по сравнению с исходными ядрами CdSe. Показанная зависимость коэффициента поглощения размерной полосы от заложенного объема V_{added} оболочки CdS, рассчитанного из добавленного для роста оболочки количества прекурсора халькогена, носит монотонный характер и приближается к постоянному значению 6·10⁵ М⁻¹см⁻¹. Можно оценить из данных [286] коэффициент поглощения размерной полосы $\alpha \sim d^{2,65}$, где d - размер наночастицы, для сферической наночастицы CdSe, имеющей такой же объем, что и наноструктура, что показано пунктирной линией на рис.34г. Сравнивая коэффициент поглощения размерной полосы наноструктуры с коэффициентом наночастицы CdSe. вилеть поглошения можно меньшую величину коэффициента поглощения для наноструктуры, причем разница увеличивается с увеличением объема оболочки. Как и в случае поведения спектрального положения максимума поглощения, зависимость коэффициента поглощения от

объема наночастицы (наноструктуры) носит степенной характер, причем показатель степени для наноструктур ядро/оболочка 0.38 меньше, чем для наночастиц ядро 0.63. Такое поведение отвечает локализации дырки в ядре и делокализации электрона по все наноструктуре, что соответствует квазитипу II наночастиц [146] и согласуется с литературными данными [306]. При этом рост оболочки приводит к уменьшению эффективности перекрытия локализованной в ядре дырки и делокализованного электрона, являясь причиной меньшего коэффициента поглощения наноструктур по сравнению с наночастицами CdSe равного объема.

4.4.2. Оптические свойства наноструктур полупроводник1/ полупроводник2 типа ядро/оболочка с типом II гетероперехода.

CdTe/CdSe, Поведение CdSe/CdTe CdTe/CdS наноструктур И с гетеропереходом типа II носило характер, отличный от гетероперехода CdSe/CdS типа I. Модификация спектров поглощения и люминесценции наноструктур CdTe/CdS в ходе роста оболочки CdS на затравочных разветвленных наночастицах CdTe до максимального объема оболочки 47 нм³ показана на рис.35а. Нижний по энергии размерный переход в спектре поглощения при росте подавляется из-за образования непрямого экситона вследствие пространственного разделения зарядов и уменьшения интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки, что согласуется с литературными данными для сферических наночастиц ядро-оболочка CdTe/CdSe [139]. Одновременно происходит сдвиг в красную спектральную область, причем длина волны люминесценции смещалась в ИК диапазон 750-850 нм, отвечая спектральному сдвигу 200 нм, что соответствует длине волны, большей (меньшей энергии), чем люминесценция индивидуальных объемных полупроводников CdTe и CdSe. При наращивании оболочки выраженная полоса размерного перехода в спектрах поглощения трансформировалась в "хвост" поглошения. Для бесструктурный наноструктур CdSe/CdTe (инверсная по сравнению с CdTe/CdS ситуация локализации) также

наблюдалось значительное уменьшение интенсивности перехода и трансформация спектра поглощения в бесструктурный "хвост", что может быть трактовано как пространственное разделение фотовозбужденных носителей заряда аналогично системе CdTe/CdS.



спектров *Puc.35*. Модификация поглошения u люминесиениии наноструктур (a) CdTe/CdS, выращенных на затравках тетраподов CdTe с диаметром луча 2.8 нм, при увеличении объема оболочки CdS до 47 нм³, (б) CdSe/CdTe, выращенных на сферических затравках CdSe с размером 2.9 нм, при увеличении объема оболочки CdTe до 111 нм³. (1) - исходные наночастицы CdSe, (2-8) - промежуточные пробы, (9) - наноструктуры с максимальной толщиной оболочки. Полосы люминесценции показаны пунктирными линиями. (в) Положение максимумов размерного поглощения λ_{abs} и люминесценции λ_{PL} для наноструктур CdTe/CdS в зависимости от толщины оболочки h_{theor}, пересчитанной из количества добавленных прекурсоров v(CdS). На врезке: спектральный сдвиг поглощения после добавления аликвоты прекурсоров. (г) Поглощение полосы размерного перехода, нормированное на поглощение на 350 нм (А/А₀), ширина полосы фотолюминесценции (PL FWHM) и квантовый выход (QY) для наноструктур CdTe/CdS в зависимости от толщины оболочки h_{theor} , пересчитанной из количества добавленных прекурсоров v(CdS).

На рис.35б показан спектральный сдвиг размерной полосы и постепенное уменьшение поглощения до 10 раз при объеме оболочки 111 нм³, причем спектры поглощения отложены в логарифмической шкале поглощения чтобы визуализировать сильное уменьшение поглощения нижнего по энергии размерного перехода. Спектральный сдвиг размерной полосы составил 400 нм и финальное положение полосы поглощения составило 960 нм, а люминесценции – 983 нм, что на порядок! больше, чем спектральный сдвиг для типа I CdS/CdS наноструктур (45 нм). Наблюдаемый в данном случае спектральный сдвиг больше, чем аналогичный сдвиг для наноструктур CdTe/CdS из-за большего объема оболочки второго полупроводника.

Зависимость спектрального положения максимумов размерного поглощения λ_{abs} и люминесценции λ_{PL} для наноструктур CdTe/CdS на основе тетраподов CdTe показана на рис. 35в как функция от заложенной толщины оболочки h_{theor} , рассчитанной из количества добавленных прекурсоров v(CdS). Для контроля полноты осаждения прекурсоров на врезке показан спектральный сдвиг поглощения после добавления аликвоты 0.1 ммоль прекурсоров. В дальнейшем все точки получены с использованием времени осаждения, большего чем показанное на врезке. Значительное расхождение между λ_{abs} и λ_{PL} (Стоков сдвиг) обнаружено для толщины оболочки> 0,5 нм, причем величина стоксова сдвига около 110 нм, что значительно больше, чем аналогичная величина для исходных наночастиц CdTe (20 нм). Такое поведение может быть результатом изменения структуры уровней размерного квантования. У исходных наночастиц фотовозбужденные электрон и дырка заключены в ядре CdTe. Увеличение толщины оболочки приводит к преимущественной локализации электрона в оболочке CdS, а дырка остается в ядре CdTe. Увеличение ширины полос люминесценции PL FWHM также подтверждает предположение о пространственном разделении заряда.

Во время роста оболочки наблюдалось десятикратное уменьшение поглощения А размерной полосы (рис. 35г), что говорит об уменьшении интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки, согласующееся

с литературой [139]. Для ясности значение А нормировано на оптическую плотность в ультрафиолетовой области. Квантовый выход QY увеличивается до 35% в начале роста оболочки за счет пассивации поверхностных ловушек более широкозонным полупроводником CdS. Последующий рост оболочки приводит к снижению QY. Это согласуется с малым перекрытием волновых функций электрона и дырки, что приводит к увеличению вероятности безызлучательной рекомбинации. Как сдвиг люминесценции в ближний ИКдиапазон, так и значительное уменьшение размерного поглощения могут указывать на формирование режима разделения зарядов типа II для синтезированных наногетероструктур CdTe/CdS.

В пользу разделения зарядов и уменьшения перекрытия волновых функций измерений говорят результаты кинетических времени затухания люминесценции (рис.36) для образцов наноструктур CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe (кривая 1) с оболочкой CdSe на латеральной поверхности лучей с увеличивающимся объемом оболочки (кривые 1-4) до 104 нм³. При формировании оболочки максимум люминесценции смещался с 610 нм до 775 нм. Несмотря на то, что наблюдалось полиэкспоненциальное поведение кривых спада люминесценции в полулогарифмических координатах (рис.36а), общий наклон уменьшался при увеличении объема оболочки, говоря о тенденции увеличения времени затухания люминесценции при формировании гетероперехода. Время падения люминесценции на 2 порядка величины увеличивалось с 80 нс для ядер CdTe до 500 нс для наноструктур CdTe/CdSe с максимальным объемом оболочки. Для начального этапа (время до 4 нс) наблюдалась линеаризация зависимостей спада люминесценции с двумя характерными временами τ_1 и τ_2 . При этом характерные времена люминесценции увеличивались примерно в 3 раза при формировании CdTe/CdSe толшиной с максимальной оболочки. наноструктуры Совокупность этих фактов позволяет говорить о пространственном разделении носителей заряда, отвечающем гетеропереходу типа II.



Puc.36. (a)Временная спада зависимость интенсивности фотолюминесценции исходного тетраподов образца CdTe(1)U наноструктур CdTe/CdSe на их основе с последовательно увеличивающийся толшиной оболочки CdSe (2-4) до 104 нм³. (б) Начальный участок спада для исходного образца CdTe (1) и наноструктуры CdTe/CdSe с максимальной оболочки CdSe Сплошные толщиной (4). линии аппроксимация экспоненциально спадающей функцией.

4.4.3. Оптические свойства наноструктур полупроводник1/ полупроводник2 гетеродимеры с типом II гетероперехода.

Для вышеописанных наноструктур типа II ядро/оболочка CdTe/CdS, CdTe/CdSe CdSe/CdTe оболочка второго полупроводника представляла либо сплошную оболочку CdTe вокруг центрального сферического ядра, либо сплошную или близкую к таковой оболочку CdSe или CdS на латеральной CdTe. поверхности вокруг луча тетрапода т.е. оболочка второго полностью окружала центральную область первого полупроводника полупроводника. Имеется сферическая или радиальная симметрия в росте оболочки, и домен CdTe или CdSe с размером, меньшим размера экситона Бора, окружен оболочкой второго полупроводника и контакт осуществляется по набору кристаллографических плоскостей. Другим случаем, называемым далее типом гетеродимеров, являются наноструктуры 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. В данном случае домены двух полупроводников контактируют по выделенной кристаллографической плоскости, причем линейные размеры доменов в противоположные стороны от границы могут превышать размер экситона Бора. В этом случае оптические свойства оказались отличны от случая изотропной оболочки.

Для случая гетеродимеров рост оболочки также приводил К спектральному сдвигу размерной полосы в красную область, однако данная полоса сохранялась без значимого уменьшения оптической плотности. Как показано для наноструктур CdTe/CdSe с доменом CdSe, выращенным селективно на торцевой поверхности (0001) луча тетрапода CdTe, на рис.37a (врезка) в линейной шкале поглощения, рост оболочки CdSe приводил к спектральному сдвигу выраженной размерной полосы поглощения, обозначенной *Ex*, с 1.93 эВ (641 нм, кривая 1) для исходных тетраподов CdTe до величины 1,83 эВ (677 нм, кривая 3, объем домена CdSe 175 нм³, длина домена 9 нм), что гораздо меньше, чем для наноструктур с изотропной оболочкой типа II CdTe/CdS и CdSe/CdTe при росте оболочки второго сопоставимого объема. Одновременно наблюдается полупроводника увеличение поглощения в ультрафиолетовой области до величин 10⁶-10⁷ М⁻ ¹см⁻¹, ранее показанное для всех типов наноструктур при формировании домена или оболочки второго полупроводника. Тщательный анализ спектров поглощения в области меньших энергий, проведенный в логарифмической шкале поглощения (рис.37а), показал, что при росте оболочки в дополнение к полосе Ех появляется малоинтенсивная (оптическая плотность на порядок полосы размерного перехода) величины меньше, чем для полоса, обозначенная CT (кривая 2, объем домена CdSe 88 нм³, длина домена 5 нм). Интенсивность (оптическая плотность) полосы СТ росла при увеличении объема домена CdSe (кривая 3, объем домена CdSe 175 нм³, длина домена 11 нм), однако все равно оставаясь гораздо меньше (более чем на порядок) величины оптической плотности для полосы размерного перехода. Величина коэффициента поглощения для CT составила 10^3 - 10^4 M⁻¹см⁻¹, что на порядок величины меньше типичных значений 10⁴-10⁵ М⁻¹см⁻¹ для полос размерных переходов для наночастиц халькогенидов кадмия. Анализируя ширину полос

что профиль полос удовлетворительно поглощения, можно видеть, описывается функцией Гаусса, причем ширина исходной размерной полосы для исходных тетраподов составляет 96 мэВ, для наноструктур полоса Ex сохраняет исходную ширину порядка 100 мэВ, однако полоса *СТ* существенно шире, ее ширина составляет 220 мэВ. В литературе приведены спектры поглощения различных наноструктур типа II CdTe/CdSe, CdSe/CdTe, ZnTe/CdTe на основе наностержней [158, 171], равно как данные для сферических наноструктур [139], однако все авторы, проводя анализ в линейной шкале, отмечали только формирование бесструктурного поглощения, либо спектральный сдвиг размерной полосы. Таким образом, настоящий анализ поглощения в логарифмической шкале позволил выявить новый тип полосы, связанный с анизотропными гетеропереходами типа II, которую можно связать с переносом заряда при фотовозбуждении. Создание выраженной границы между доменами и появление направления при пространственном переносе зарядов в данном случае, в отличии от ранее рассмотренных изотропных наноструктур типа II, приводит к появлению данной полосы с переносом заряда, и ее интенсивность растет при увеличении размера (объема) второго полупроводника. Данное поведение подчеркивает формирование нового типа размерного перехода, поскольку при увеличении размеров домена второго полупроводника коэффициент поглощения растет, однако одно только уменьшение перекрытия волновых функций электрона и дырки, как постулируется при формировании гетероперехода типа II [146] должно приводить к уменьшению силы осциллятора перехода и падению коэффициента поглощения при увеличении размеров. В пользу формирования нового типа перехода говорит и существенно (в 2 раза) увеличение ширины полосы как в спектрах поглощения, так и люминесценции. Данное поведение наблюдалось в ряде работ [158, 160-161], авторы которых относят данный эффект поляризации экситон-фононного к среды И увеличению взаимодействия.



Рис.37. Модификация спектров поглощения и люминесценции наноструктур CdTe/CdSe, выращенных на затравках тетраподов CdTe селективно на торце луча, при увеличении объема домена CdSe. (1) исходные тетраподы CdTe, (2) объем домена CdSe 88 нм³, длина домена 5 нм, (3) объем домена CdSe 175 нм³, длина домена 9 нм. (а) Модификация спектров поглощения, показанных в логарифмической шкале поглощения, при увеличении объема домена CdSe. На вставке: модификация спектров поглощения при увеличении объема домена CdSe в линейной шкале. (б) Модификация спектров фотолюминесценции для наноструктур CdTe/CdSe, при увеличении объема домена CdSe. На вставке: разложение спектра люминесценции на компоненты для образца (2). Ех – размерная полоса, CT – полоса с переносом заряда. Пунктирные линии – аппроксимация функцией Гаусса.

Анализ поведения полосы люминесценции при увеличении размеров домена CdSe показан на рис.376. Исходные тетраподы CdTe демонстрировали достаточно слабую люминесценцию с квантовым выходом порядка 1%. Сразу после начала роста домена CdSe квантовый выход люминесценции возрастает до 30-35% вследствие пассивации поверхностных дефектов в результате отжига тетраподов в ростовом растворе. Дальнейший рост оболочки приводит к уменьшению выхода люминесценции до 20%. При этом максимум люминесценции смещался в сторону меньших энергий (больших длин волн). При достижении положения максимума величины около 1.85 эВ (730-750 нм, объем домена CdSe 88 нм³, длина домена 5 нм), соответствующей появлению полосы CT в спектрах поглощения, было обнаружено раздвоение полосы люминесценции. Полоса с большей энергией Ex сохраняет ширину полосы люминесценции исходных тетраподов (FWHM 77 мэВ) и может быть связана с размерной полосой поглощения Ex. Новая полоса с меньшей энергией имеет

большую ширину (FWHM 207 мэВ) и может быть соотнесена с полосой с переносом заряда *CT* в спектрах поглощения.

При дальнейшем увеличении размера домена CdSe происходит интенсивностей полос. соотношения причем полоса Ex изменение уменьшается в интенсивности и исчезает, а интенсивность полосы *CT* растет и сдвигается в область меньших энергий до величины 1,58 эВ при объеме домена CdSe 175 нм³, длина домена 9 нм, что отвечает сдвигу относительно исходных тетраподов на величину 0.3 эВ. В тоже время полоса Ех смещалась только до величины 1.82 эВ. Это коррелирует с ранее описанными данными для наностержней CdSe/CdTe [158]. Энергия расщепления ΔE полос *Ex* и *CT* увеличивалась с 80 до 260 мэВ при увеличении длины выращенного домена CdSe. Таким образом, совокупность данных люминесценции и поглощения полосу *Ex* с размерными уровнями, позволяет связать отвечающей локализации электрона и дырки в центральной области тетрапода, что делает ее поведение схожим с поведением размерных полос в наночастицах типа ядро, в то время как полоса СТ связана переносом заряда через гетерограницу CdTe - CdSe с преимущественной локализацией дырки в домене CdTe, а электрона – в домене CdSe.



Рис.38. (a) Модификация спектров поглощения наноструктур CdS/ZnSe на основе наночастиц CdS с размером 4.3 нм с объемом домена ZnSe до 21 нм³ в ходе роста доменов в линейной (a) и логарифмической (б) шкале поглощения. Цифры соответствуют объему доменов 1-0, 2-2.7, 3-5.4, 4-9.2, 5-14.7, 6-21 нм³. Пунктирные линии – результат аппроксимации полос поглощения функцией Гаусса.

Оптические свойства наноструктур CdS/ZnSe с гетеропереходом типа II с доменом ZnSe, выращенным на поверхности (100) сферических наночастиц CdS. было сходным с поведением вышерассмотренных наноструктур CdTe/CdSe, за исключением более высоких энергий для полос поглощения и люминесценции. Модификация спектров поглощения наноструктур CdS/ZnSe на основе наночастиц CdS с размером 4.3 нм с объемом домена ZnSe до 21 нм³ при росте домена ZnSe в линейной шкале поглощения показана на рис.38а. Для исходных наночастиц CdS можно выделить размерную полосу в области 480 нм с шириной 45 мэВ, положение которой хорошо согласуется с размером наночастиц исходя из калибровки [286]. Рост домена сохраняет выраженную полосу размерного поглощения *Ex*, однако приводит к формированию хвоста поглощения в области с меньшей энергией. Суммарный рост оптической плотности в УФ области спектра согласуется с увеличением объемной доли полупроводника. Анализ спектров поглощения в логарифмической шкале показан на рис.386. Можно видеть формирование дополнительной полосы *СТ* с энергией меньшей, чем у полосы *Ex*, шириной 70 мэВ, которая примерно в 2 раза больше, чем у полосы *Ex*, и коэффициента поглощения 10⁻⁴-10⁻⁵ М⁻¹см⁻¹. на порядок меньшим такового для полосы Ех. По мере роста оболочки полоса СТ становится более выраженной в спектрах и коэффициент поглощения растет, а спектральное положение максимума смещается в красную спектральную область до 585 нм. Полоса Ех при этом сохраняется и остается выраженной в спектрах поглощения. Оптическая плотность и спектральное положение экситонной полосы меняется слабо, одновременно увеличивается ширина полосы, что коррелирует с увеличением распределения наночастиц по размерам. Поведение полосы СТ аналогично поведению полосы СТ для наноструктур CdTe/CdSe, что позволяет отнести ее к полосе с переносом заряда. Можно отметить, что при росте объема домена ZnSe энергетическая разница между положением максимумов экситонной полосы и полосы с переносом заряда растет. Результаты аппроксимации полос функцией Гаусса и основные характеристики полос Ех и СТ: энергетическое положение,

ширина, энергетическая разница ΔE между положением максимумов *Ex* и *CT*, Стоксов сдвиг для полосы *CT* суммированы в табл.8. Таким образом, детальный анализ спектров поглощения в логарифмической шкале показал независимое появление полосы *CT* с сохранением экситонной полосы, причем коэффициент поглощения *CT* растет с ростом объема (размера) домена ZnSe.

Появление полосы переноса заряда наблюдалось также в спектрах люминесценции, показанных на рис.39. Для исходных наночастиц CdS присутствовала экситонная полоса люминесценции 520 нм, коррелирующая с полосой поглощения *Ex*, а также широкая полоса в желтой спектральной области ~ 590 нм, которую можно приписать дефектной люминесценции, связанной с поверхностными ловушками.

Таблица 8. Параметры размерной и СТ полосы в спектрах поглощения и люминесценции наноструктур CdS/ZnSe на основе наночастиц CdS с размером 4.3 нм с объемом домена ZnSe до 21 нм³ в ходе роста доменов: энергетическое положение полос поглощения и люминесценции Ex - E(Ex), CT -E(CT), уширение, Стоксов сдвиг полосы CT E_{abs} - E_{lum} , энергетическая разница ΔE между положением максимумов Ex и CT в спектрах поглощения, в зависимости от объема домена ZnSe.

№,	Объе		ПОГЛО	щение		люминесцен		Стоксо	$\Delta E =$
состав	M ZnSe, HM ³					ция		в сдвиг СТ E _{abs} -	E _{ex} -E _{ct,} мэВ
		E(Ex), эВ	уширени е, мэВ	Е (СТ), эВ	уширени е, мэВ	E(CT), эВ	ушире ние, мэВ	E _{lum,} мэВ	
1 CdS	0	2.723	45	-	-	-	-	-	-
2 CdS/ZnSe	7	2.710	65	2.350	80	2.260	65	90	360
3 CdS/ZnSe	11	2.690	65	2.270	75	2.192	65	78	420
4 CdS/ZnSe	14	2.718	70	2.202	70	2.145	60	57	516
6 CdS/ZnSe	21	2.720	70	2.170	60	2.125	70	45	550

После начала роста оболочки спектральное положение полосы *Ex* сдвигалось в красную область с одновременным уменьшением интенсивности,

и при дальнейшем росте домена ZnSe полоса *Ex* исчезала. Дефектная полоса также при этом резко уменьшалась в интенсивности и затем полностью исчезала, что соответствует пассивации поверхностных дефектов. Одновременно появлялась новая полоса CT с энергией меньше, чем у Ex, и большей шириной, которую можно соотнести с переносом заряда. Появление широко полосы СТ в спектрах люминесценции соответствовало появлению полосы СТ в спектрах поглощения, что также как и в случае наноструктур CdTe/CdSe приводит к раздвоению полосы люминесценции. При дальнейшем росте домена ZnSe интенсивность люминесценции полосы с переносом заряда росла, а спектральное положение смещалось в красную область до 580 нм, причем спектральное положение из данных спектроскопии люминесценции коррелировало со спектрами поглощения. Энергия данной полосы для финального образца (~ 2.13 эВ) меньше ширины запрещённой зоны как материала ядра ($E_g(CdS)=2.45 \Rightarrow B$), так и материала домена ($E_g(ZnSe)=2.75 \Rightarrow B$).



Рис.39 (а) Модификация спектров люминесценции наноструктур CdS/ZnSe на основе наночастиц CdS с размером 4.3 нм с объемом домена ZnSe до 21 нм³ в ходе роста доменов ZnSe. Цифры соответствуют объему доменов 1-0, 2-2.7, 3-5.4, 4-9.2, 5-14.7, 6-21 нм³. На вставке – фотография образцов 1-6 при возбуждении люминесценции. (б) Модификация Ex и CT полос для образцов CdS (1), и CdS/ZnSe с минимальным (2) и максимальным (6) объемом домена ZnSe. Пунктиром показана аппроксимация полос функцией Гаусса.

Поскольку для наноструктур Cds/ZnSe полосы люминесценции *Ex* и *CT* лежат в видимом спектральном диапазонах, описанное выше поведение хорошо иллюстрируется цифровой фотографией люминесценции образцов (1-

6) под действием УФ излучения, показанной на врезке к рис.39а. Исходный образец (1) исходных наночастиц CdS имеет желтую люминесценцию, отвечающую дефектной люминесценции исходных наночастиц, при росте домена ZnSe цвет люминесценции сменяется на красный, отвечающий интенсивной люминесценции полосы *CT* с переносом заряда.

Перераспределение интенсивности между полосой размерной люминесценции *Ex* и полосой *CT* с переносом заряда согласуется с большой энергетической разницей между переходами *Ex* и *CT* и отвечает уменьшению заселенности уровня полосы *Ex* с большей энергией. Энергетическая разница между полосами люминесценции *Ex* и *CT* для наночастиц CdS/ZnSe 550 мэВ больше таковой для CdTe/CdSe 260 мэВ, поэтому экситонная полоса люминесценции в случае CdS/ZnSe исчезает практически сразу.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют, что СТ полоса возникает независимо и является отличной от размерной полосы Ех. С одной стороны, для образцов с минимальной толщиной оболочки наблюдается одновременно полосы поглощения и люминесценции как Ex, так и CT С другой стороны, наблюдается достаточно большая состояния. энергетическая разница между данными состояниями в момент появления СТ полосы. Согласно расчетам [154] для наночастиц ядро/оболочка CdS/ZnSe, выращенных на ядрах CdS с максимумом экситонной люминесценции 467 нм переход к типу II происходит ориентировочно при спектральном положении длины волны люминесценции 475 нм (толщина оболочки 0.7 нм). В настоящей работе минимально детектируемую длину волны для СТ полосы наблюдали в области 545 нм. При этом максимальная достигнутая длина волны СТ люминесценции 583 нм хорошо согласуется с рассчитанной в [154] для данного размера величины 585 нм. Можно отметить, что Стоксов сдвиг как разница энергий между СТ полосой в поглощении и люминесценции уменьшается при росте оболочки. Ранее опубликованные данные показывают, наоборот, увеличение Стоксова сдвига при формировании наночастиц ядро/оболочка типа II [44, 154, 160, 162], что может быть связано с

невозможностью разрешить нижнюю по энергии СТ полосу в спектрах поглощения в линейной шкале. Авторы цитированных работ наблюдают полосу СТ в спектрах люминесценции, но не в спектрах поглощения. Таким образом, совокупность данных люминесценции И поглощения ДЛЯ наноструктур CdS/ZnSe позволяет связать полосу Ex с размерными уровнями, отвечающей локализации электрона и дырки в наночастице CdS, в то время как полоса CT связана с переносом заряда через гетерограницу CdS - ZnSe с преимущественной локализацией дырки в домене CdS, а электрона – в домене ZnSe. Как и в случае наноструктур CdTe/CdSe, для наноструктур типа гетеродимера CdS/ZnSe появление выраженной полосы CT с коэффициентом поглощения, увеличивающимся при увеличении размера домена второго полупроводника, может быть связано с направленным переносом заряда, отличным от такового для наноструктур ядро/оболочка.

4.5. Электронные свойства наноструктур полупроводник1/полупроводник2 CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe.

Исследование электронных свойств наноструктур полупроводник1/полупроводник2 на примере CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe проведено методом сканирующей туннельной микроскопии (CTM) для единичных наноструктур, иммобилизованных в виде монослоя на подложке золота. Для анализа электрофизических свойств измерялась вольт-амперная характеристика (ВАХ) единичной наноструктуры, иммобилизованной на проводящей подложке золота, нанесенного на кремнивую пластину. Иммобилизация проводилась покрытием золотой подложки октандитиолом и последующим выдерживанием подготовленной таким образом подложки в растворе наноструктур CdTe/CdSe. Данная операция приводила к покрытию поверхности золота монослоем наноструктур, как показано методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на рис.40а. Можно видеть, что порядка 80% поверхности достаточно однородно покрыто наноструктурами с формой тетрапода с плотностью порядка 1 наноструктура/10 нм². Среднее

расстояние между центрами наноструктур составляет ~ 30 нм, что хорошо коррелирует с длиной лучей тетрапода. При иммобилизации наноструктуры сохраняли выраженную морфологию тетраподов и иммобилизовались за счет пришивки 3-х лучей к поверхности золота, причем 4-ый луч направлен вертикально вверх. На увеличенном изображении (вставка к рис.40а) лучи, направленные вверх, видны как яркие точки за счет усиления эмиссии в изображении РЭМ. Три луча, пришитые к поверхности, образуют равные углы 60° в плоскости и имеют длину 20-25 нм, коррелирующую с результатами ПЭМ.



Рис.40. (а) Обзорное изображение РЭМ поверхности золотой пленки, покрытой монослоем наноструктур CdTe/CdSe. На вставке: увеличенное изображение участка монослоя. Показаны точки регистрации зависимостей BAX: 1 – пленка золота, 2 нижний луч тетрапода, 3 – верхний луч тетрапода. (б-г) Зависимости BAX, снятые в точках 1-3, соответственно.

Вольт-амперные характеристики зарегистрированы в диапазоне приложенных напряжений -2 - +2 В для разных участков поверхности, покрытой наноструктурами. ВАХ были зарегистрированы на чистой поверхности золота (1), на нижнем, примыкающем к золоту, луче тетрапода, примыкающем к поверхности золота (2), и на верхнем, направленном вертикально луче тетрапода (3), как показано на вставке к рис.40а.

Для чистой золотой пленки зарегистрированы симметричные ВАХ типа (1), показанные на рис.40б. Этот тип ВАХ обусловлен туннелированием между иглой СТМ и подложкой золота. Симметричные ВАХ типа (2) наблюдались для участков тетраподов, граничащих с золотой подложкой (рис.40в), образующих систему металл - диэлектрик – полупроводник - металл.

Присутствие полупроводника приводит увеличению К высоты потенциального барьера в диапазоне напряжений, соответствующему запрещенной зоне, что приводит к уменьшению тока. Вне этого диапазона туннелирование будет осуществляться через зону проводимости полупроводника, что приведет к уменьшению потенциального барьера, а соответственно увеличению тока. В случае измерений ВАХ типа (3), отвечающих контакту с лучом тетрапода, направленном вертикально вверх, наблюдалась выраженно ассиметричная ВАХ (рис.40г), зарегистрированная в диапазоне напряжений -3 - +3 В. Протекание тока в данном случае включает гетероконтакт CdTe/CdSe сформированный в луче тетрапода. Наличие барьера, отвечающего ступенчатому типу электронной структуры гетероперехода, приводило к резко нелинейному поведению, подобному ВАХ диода с выраженной прямой и обратной ветвями. При отрицательных смещениях до -3 В ток не превышал 1-2·10⁻² нА, что отвечает режиму запирания барьера. В тоже время при положительных напряжениях порядка 1.45 В ток резко увеличивался, что отвечает поведению прямой ветви диода. Наблюдаемая величина открытия диода 1.45 В отвечает величине барьера на гетерогранице, определяемой разницей положения дна зоны проводимости

CdTe и потолка валентной зоны CdSe с коррекцией на размерные эффекты. В оптических переходах аналогичную энергию будут иметь переходы с переносом заряда, что составляет 1.55 эВ из спектров поглощения и очень близко к наблюдаемой в туннельных ВАХ величине барьера. Таким образом, выпрямляющий диод, построенный на гетероконтакте доменов CdTe и CdSe в луче тетрапода с размерами 3х24 нм, может рассматриваться как имеющий минимальные геометрические размеры среди описанных в литературе.

4.6. Контроль оптических переходов в наноструктурах полупроводник1/полупроводник2 при тонкой подстройке размеров полупроводниковых доменов.

Задача синтеза наноструктур полупроводник1/полупроводник2 на $A^{II}B^{VI}$, соединений включающих основе бинарных эпитаксиальный гетеропереход внутри наночастицы с точностью задания размеров домена требует второго полупроводника менее нанометра, как разработки синтетических подходов, так и методов анализа. С синтетической точки зрения медленная инжекция анионного прекурсора в ростовый раствор катионного прекурсора и затравочных наночастиц приводила к плавному росту второго полупроводника. Требуемый размер домена задавался количеством прекурсора. Простые оценки добавленного показывают на примере наноструктур CdTe/CdSe, что максимальный объем домена CdSe после добавления 0.5 ммоль смеси прекурсоров составил 175±7 нм³, длина домена 11±2 нм. С использованным ростовым раствором прекурсоров (1М анионный и 0.1 М катионный прекурсор) формировалось 45 нм³ объема домена на 1 мл инжектируемого раствора. Таким образом, для роста домена в длину на 1 монослой (~0.5 нм) требовалось добавление 0.25 мл прекурсора, что значимо больше погрешности инжекции (~0.02 мл), что позволяет синтетически достигнуть атомную точность задания размеров. Исходя из погрешности инжекции, можно оценить погрешность задания объема домена ~0.7 нм³. В случае инжекции анионного прекурсора в раствор катионного на примере

наноструктур CdSe/CdS для формирования оболочки объемом 187 нм³ требовалось добавление 0.5 мл инжекционного раствора с погрешностью задания объема домена ~7.5 нм³. С другой стороны, конечный выход реакции осаждения не позволяет непосредственно задать размер (объем), исходя из количества прекурсора. Требуется аналитический метод для контроля размеров доменов непосредственно в ходе роста наночастиц. Решение этой задачи предложено с использованием метода анализа поглощения в УФ спектральной области. Проведен анализ поглощения в УФ спектральной области и рассчитаны коэффициенты поглощения, показывающие их универсальный характер в зависимости от отношения объемом составляющих наноструктуру полупроводников.

Как можно видеть из рис.41a для наноструктур CdSe/CdS, выращенных на затравках CdSe с размером 3.1 ± 0.5 нм и объемом оболочки CdS 15, 97 и 187 нм³, поглощение наноструктур увеличивалось во всем спектральном диапазоне при росте оболочки. В УФ и синем диапазоне для длин волн короче 450 нм поглощение становилось бесструктурным (монотонный рост при отсутствии полос экситонных переходов) и следовало степенной зависимости, что можно видеть в логарифмической шкале, как показано пунктирными линиями. Рост оболочки сохраняет величину наклона и приводит к параллельному сдвигу спектров относительно друг друга. Данный факт согласуется с опубликованными данными о бесструктурном характере спектров поглощения наночастиц халькогенидов кадмия в ультрафиолетовом диапазоне [278, 307]. Как указывается, при превышении энергии экситонных переходов более чем на 1-2 эВ суперпозиция непрерывно следующих электронных переходов высокой энергии приводит к бесструктурному поглощению.

Для дальнейшего анализа выбрана спектральная область 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_{added} носила выраженно линейный характер для всех исследованных наноструктур, как показано на вставках к рис.41 (в,г,д) на примере наноструктур CdSe/CdS, CdS/ZnSe и CdTe/CdSe. При этом величина поглощения в УФ диапазоне составила 10^{6} - 10^{7} М⁻¹см⁻¹ в зависимости от объема оболочки, что на порядок больше, чем поглощение размерного перехода.



Рис.41. (а) Спектры поглощения наноструктур CdSe/CdS, выращенных на затравках CdSe с размером 3.1±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 затравочных наночастиц CdSe. (б, в, г) Зависимости (а) рассчитанного линейного размера d_{grown} наноструктур и (в, г) рассчитанного объема домена второго полупроводника V_{grown} для наноструктур CdSe/CdS, CdS/ZnSe и CdTe/CdSe соответственно от экспериментального добавленного объема V_{added} объема. Пустые символы – расчет, заполненные – эксперимент (данные ПЭМ). На вставках: Зависимость величины поглощения в УФ диапазоне на 350 нм от экспериментального добавленного второго полупроводника, рассчитанного из количества прекурсоров.

Для анализа поглощения в УФ области был использован факт аддитивности поглощения света молекулярными единицами полупроводника для бесструктурного поглощения. Исходя из работ [278, 307] для наночастиц типа ядро в УФ области коэффициент поглощения не зависит от электронного Согласно [307] коэффициент строения наночастицы. поглощения наночастицы при энергии Е, существенно превышающей энергию размерных оптическими полос, определяется лишь характеристиками полуповодникового материала и растворителя и объемом V_{OD} наночастицы:

$$\varepsilon_E = \left(\frac{n_1}{n_{solv}}\right) |F_{loc}|^2 \left(\frac{\alpha_E N_A}{2303}\right) V_{QD} = k V_{QD}^{nm},\tag{9}$$

где α_E — объемный коэффициент поглощения полупроводника при энергии *E*, $|F_{loc}|$ – фактор коррекции на эффекты локального поля, n_l и n_{solv} – действительная часть показателя преломления полупроводника И растворителя, m_{solv} – комплексные показатели преломления m_1 И полупроводника и растворителя, N_a – число Авогадро, V_{OD} – объем наночастицы, V_{OD}^{nm} – объем наночастицы в нм³, k – коэффициент пропорциональности. Для сферических наночастиц фактор коррекции эффектов локального поля может быть записан как

$$F_{loc} = 3m_{solv}^2 / (m_1^2 + 2m_{solv}^2), \tag{10}$$

где m_1 и m_{solv} – комплексные показатели преломления полупроводника и растворителя. Для величины поглощения в M⁻¹cм⁻¹ для наночастиц халькогенидов кадмия, растворенных в гексане, при энергии 3.5 эВ величина коэффициента пропорциональности может быть рассчитана как k[CdTe] = 0.226·10⁵, k[CdSe] = 0.238·10⁵, k[CdS] = 0.194·10⁵. Параметры полупроводников взяты из [22-24].

Было предположено, что аддитивность поглощения в УФ области сохраняется и для наноструктур полупроводник1/полупроводник2, причем поглощение складывается из независимого поглощения доменов полупроводник1 и полупроводник2. Тогда можно записать для коэффициента поглощения наноструктуры:

$$\varepsilon_{1/2} = \left(\frac{N_A}{2303n_{solv}}\right) \left(n_1 \alpha_1 V_1 + n_2 \alpha_2 V_2\right) \left|F_{1/2}\right|^2 \tag{11}$$

где α_1 , α_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.

Следующим важным предположением является, что форма наноструктуры определяется формой исходной наночастицы, тогда фактор коррекции локального поля для наноструктуры |F_{1/2}| меняется слабо относительно фактора исходной наночастицы |F₁| и можно допустить, что они равны. Данное предположение согласуется с работой [308], где рассмотрены сферических частиц ядро/оболочка и показано, $|\mathbf{F}_{loc}|$ для что для полупроводников с близкими диэлектрическими проницаемостями, рассчитанный фактор коррекции локального поля наночастицы ядро/оболочка практически оказывался (с точностью единиц процентов величины) равным |F_{loc}| ядра. Можно предположить, что данное заключение сохранит силу и для наноструктур более сложной формы, рассмотренных в настоящей работе. Рассматривая отношение коэффициента поглощения наноструктур К исходных наночастиц полупроводника коэффициенту поглощения 1. получаем:

$$\varepsilon_{1/2}/\varepsilon_1 = 1 + \xi V_2/V_1 \tag{12}$$

где $\varepsilon_{1/2}$ и ε_1 - коэффициенты поглощения наноструктур полупроводник1/полупроводник2 и наночастиц полупроводника1, $\xi = n_2 \alpha_2/n_1 \alpha_1$ – коэффициент пропорциональности. Преобразование выражения (11) в (12) 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 A₁ в предположении, что нет побочного гомогенного зародышеобразования:

$$V_2 = f(\varepsilon_{1/2}/\varepsilon_1) = f(A_{1/2}/A_1)$$
(13).

Результаты расчета объема/линейных размеров представлены на рис. 41(б, в, г) на примере наноструктур CdSe/CdS, CdS/ZnSe и 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 (11) и (12). Исходя из соответствия V_{grown} экспериментальным данным ПЭМ, отношение объема V_{grown} к заложенному объему V_{added} представляет долю осажденного полупроводника. Можно видеть линейную зависимость, показывающую равномерность осаждения в течении синтеза. Тангенс угла наклона соответствует выходу реакции осаждения второго полупроводника. Результаты расчета выхода реакции осаждения приведены в табл.6. 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 наноструктур CdS/ZnSe, что отвечает неэффективному осаждению ZnSe из олеата цинка в силу менее стабильной решетки халькогенидов цинка по сравнению с халькогенидами кадмия.

Использование соотношения (12) позволило установить взаимосвязь оптических свойств и размеров наноструктур в ходе роста домена второго полупроводника. Анализ спектрального диапазона размерно-зависимых переходов проведен для всех наноструктур на примере анализа положения полос люминесценции. Во всех случаях размер домена второго полупроводника рассчитан исходя из величины поглощения в УФ диапазоне. Зависимость длины волны люминесценции наноструктур CdSe/CdS (на основе сферических наночастиц CdSe, ядро/оболочка), CdS/ZnSe (на основе

сферических наночастиц CdS, типа димер), CdTe/CdSe (на основе тетраподов CdTe, типа димер), CdTe/CdS (на основе тетраподов CdTe, ядро/оболочка), CdSe/CdTe (на основе сферических наночастиц CdSe, типа димер) как функция объема домена второго полупроводника суммирована на рис.42a, а также основные параметры оптических свойств исследованных наноструктур суммированы в табл.9.

Таблица 9. Основные параметры оптических свойств наноструктур полупроводник1/полупроводник2.

Наноструктура,	Спектральный	Максималь-	Ширина полос,		Макс. величина
тип	диапазон люми-	ный энергети-	мэв		расщепления ДЕ
гетероперехода,	несценции, нм	ческий сдвиг,	Ex	СТ	состоянии СТ и Ех _t , мэВ
тип морфологии		мэВ			
CdSe/CdS, I,	570-620	170	40	-	-
Ядро/оболочка					
CdSe/CdTe, II,	560-970	940	-	180	-
Ядро/оболочка					
CdS/ZnSe, II,	460-580	540	60	80	550
Гетеродимеры					
CdTe/CdS, II,	630-830	400	-	190	-
Ядро/оболочка					
CdTe/CdSe, II,	610-770	360	-	180	-
Ядро/оболочка					
CdTe/CdSe, II,	640-795	300	75	210	260
Гетеродимеры					

Во всех случаях полоса люминесценции отвечает нижнему по энергии размерно-зависимому переходу, для изотропных наноструктур типа II отложена все последовательность полос люминесценции, для анизотропных наноструктур типа II показанные полосы отвечают полосе с переносом заряда. Можно видеть, что диапазон спектрального положения полосы 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. Спектральный сдвиг для изученных объемов второго полупроводника до 190 нм³ составил от минимального значения 45 нм для наноструктур CdSe/CdS до максимального 400 нм для наноструктур CdSe/CdTe. Можно видеть, что для наноструктур с гетеропереходом типа II достигается люминесценция с длиной волны большей, чем спектральное запрещенной объемных положение ширины зоны полупроводников пунктирными горизонтальными халькогенидов кадмия, показано что линиями.



Рис.42. (а) Спектральное положение полосы люминесценции нижнего по полупроводник1/полупроводник2 энергии перехода для наноструктур CdSe/CdS, CdS/ZnSe, CdTe/CdSe, CdTe/CdS, CdSe/CdTe в зависимости от объема домена второго полупроводника. Линии – гид для глаз. (б) Энергетический сдвиг полосы люминесценции ДЕ для наноструктур полупроводник1/полупроводник2 в зависимости от объема домена второго полупроводника. Линии – аппроксимация гиперболической функцией. На вставке: величина $d\Delta E/dV$, скорости изменения ΔE от объема V в зависимости от объема домена.

Более подробно поведение размерно-зависимых полос исследовано как функция энергетического сдвига полосы люминесценции $\Delta E = E($ наноструктура) – E(ядро) от объема второго полупроводника, что показано на рис.426. Данная зависимость иллюстрирует размах красного спектрального сдвига в энергетических единицах Наблюдалось монотонное увеличение энергетического сдвига с ростом объема домена второго полупроводника, следующее примерно гиперболической зависимости ax/(b+x), что отвечает

выходу сдвига на постоянную величину при достаточном большом размере домена. Это отвечает ситуации, когда размер потенциальной ямы для электронно-дырочной пары больше экситона Бора.

Минимальный сдвиг 160 мэВ найден для наноструктур CdSe/CdS с гетеропереходом типа I. Для всех изученных наноструктур типа II величина сдвига была больше, чем для типа I, что определяется уменьшением конечной велиины запрещенной зоны, определяемой разницей дна зоны проводимости полупроводника1 И потолка валентной зоны полупроводника2. Максимальный сдвиг 950 мэВ найден для наноструктур CdSe/CdTe. В этом случае инвертированная структура гетероперехода (дырка в оболочке, электрон в ядре) по сравнению с наноструктурами CdTe/CdSe приводит к пространственному переносу более тяжелой по сравнению с электроном дырки в оболочку и, таким образом, более быстрому понижению дырочного электронного уровня.

На вставке к рис.42б показана скорость энергетического сдвига при увеличении объема второго полупроводника, рассчитанная численным дифференцированием энергетического сдвига по объему второго полупроводника. Максимальная величина достигается при начале роста оболочки, что отражает наиболее эффективную делокализацию носителей в оболочку при ее малом объеме. Максимальная скорость изменения закономерно найдена для наноструктур CdSe/CdTe, минимальная – для наноструктур CdSe/CdS.

Наиболее точной экспериментально определяемой характеристикой, пропорциональной размеру, является энергия, которая может быть определена из спектров поглощения наряду с коэффициентом поглощения. Для анализа изменения коэффициента размерного поглощения предложено использовать диаграмму "относительное поглощение - энергия", представляющая зависимость относительного коэффициента поглощения A(ex)/A(350) от энергии перехода, где A(ex) – величина поглощения на длине волны анализируемого размерного перехода, A(350) – величина поглощения в УФ

области на длине волны 350 нм. Данная диаграмма показана на рис.43 для различных типов наноструктур. Удобство данной диаграммы заключается в использовании относительного коэффициента поглощения, получаемого непосредственно из экспериментальных спектров нормированием величины поглощения на размерно-зависимом переходе к величине поглощения в УФ диапазоне, отвечающей бесструктурному участку поглощения. Как можно видеть, зависимости представляют возрастающую функцию от энергии, причем представление в данных координатах приводит к линеаризации указанных зависимостей. На график нанесены данные для индивидуальных наночастиц CdTe и CdSe, наноструктур ядро/оболочка CdSe/CdS (тип I гетероперехода) и наноструктур на основе тетраподов ядро-оболочка CdTe/CdS (тип I гетероперехода), наноструктур типа гетеродимеров с гетеропереходом типа II CdTe/CdSe и CdS/ZnSe. Приведены данные для набора наноструктур с разными размерами исходных затравочных наночастиц, что находит отражение в разных энергетических диапазонах изменения размерного перехода. Интересным фактом является идентичный коэффициент наклона для наноструктур данного типа, что на рисунке выделено в виде овальных областей. Соответствующие наклоны составили для индивидуальных наночастиц 0.4±0.1, для наноструктур CdSe/CdS 1.7±0.3, наноструктур CdTe/CdS 0.90±0.1, наноструктур CdTe/CdSe и CdS/ZnSe -0.06±0.1. Данное поведение является следствием степенной зависимости как коэффициентов поглощения, так и энергии от размера наночастиц и наноструктур. Положительный коэффициент наклона отвечает факту, что коэффициент поглощения в УФ пропорционально 3-ей степени от размера, тогда как коэффициент поглощения размерного перехода имеет зависимость меньшей степени. Увеличение коэффициента для наноструктур отвечает более быстрому уменьшению поглощения по сравнению с индивидуальными наноструктурами. Зависимости для наноструктур CdTe/CdSe и CdS/ZnSe имеют отрицательный коэффицент наклона, что отражает факт увеличения поглощения с переносом заряда при увеличении размеров соответствующего

домена. Таким образом, линейный характер зависимостей интересен для прогноза поглощения наноструктур, если отсутствуют данные ПЭМ.



Рис.43. Диаграмма "поглощение - энергия", представляющая зависимость относительного коэффициента поглощения A(ex)/A(350), где A(ex) - величина поглощения на длине волны размерного перехода, <math>A(350) - величина поглощения в УФ области на 350 нм, от энергии перехода. Линиями показана линейная зависимость. Обведены области, соответствующие различным изученным наноструктурам.

Использование соотношения (13)позволило проанализировать эволюцию энергии размерного перехода и перехода с переносом заряда в зависимости от линейной размера (длины) домена CdSe в наноструктурах CdTe/CdSe с доменом CdSe, выращенным селективно на торцевой поверхности (0001) луча тетрапода CdTe. На рис.44(а) показаны энергии полосы Ex в спектрах поглощения (черные символы), полосы Ex в спектрах люминесценции (красные символы) и полосы СТ в спектрах люминесценции. Представлены данные для образцов наноструктур, выращенных на тетраподах CdTe с длиной волны размерного перехода 740 нм (М06, заполненные символы) и 750 нм (М07, пустые символы). По мере роста домена CdSe энергии переходов уменьшались. Энергии полосы *Ex* в спектрах поглощения и полосы *Ex* в спектрах люминесценции синхронно уменьшались на 50 мэВ на начальном этапе роста, затем при достижении длины домена 2 нм оставались примерно постоянными. Такое поведение отвечает увеличению размера потенциальной ямы для экситона в тетраподе CdTe при формировании домена

CdSe. Одновременно при достижении данного размера формировалось состояние с переносом заряда, наблюдаемое в люминесценции. При увеличении длины домена CdSe энергия перехода CT уменьшалась на 210 мэВ понижения энергии электронного состояния при из-за локализации электронного состояния в домене CdSe. При достижении длины домена порядка 6 нм энергия состояния СТ оставалась при дальнейшем росте примерно постоянной. Эта длина коррелирует с размером экситона Бора, при превышении которой квантовое ограничение на область локализации электронного состояния перестает влиять на энергию. Такое поведение наблюдалось для двух представленных образцов М06 и М07 наноструктур, выращенных на тетраподах с разной исходной энергией размерного квантования.



Рис.44. (а) Энергия полос размерных переходов Ex и переходов с переносом заряда CT в спектрах поглощения (черные символы, abs) и люминесценции (красные и зеленые символы, lum) для наноструктур CdTe/CdSe в зависимости от длины домена CdSe. Показано поведение образцов, выращенных на тетраподах CdTe с длиной волны размерного перехода 740 нм (M06, заполненные символы) и 750 нм (M07, пустые символы). (б) Отношение интенсивностей фотолюминесценции перехода с переносом заряда I_{CT} и размерного перехода I_{ex} в зависимости от величины расщепления энергии ΔE .

Величина расщепления энергии полос Ex и CT, обозначенная на рисунке как ΔE , увеличивалась в ходе роста домена CdSe с 80 до 260 мэВ из-за сильного понижения энергии состояния с переносом заряда.

Рост домена CdSe изменял не только энергию, но и соотношение интенсивностей люминесценции полос. Как было показано на рис.376, в спектрах люминесценции наноструктур CdTe/CdSe с доменом CdSe, выращенным селективно на торцевой поверхности (0001) луча тетрапода CdTe, наблюдалось одновременно полосы люминесценции *CT* и *Ex*, причем соотношение их интенсивностей зависело от длины домена CdSe. Установлено, что увеличение разницы энергий Δ E полос *CT* и *Ex* в ходе роста оболочки приводит к экспоненциальному увеличению интенсивности люминесценции нижней по энергии полосы с переносом заряда:

$$I_{CT}/I_{Ex} \sim \exp(\Delta E/kT)$$
(14).

Анализ данных результатов показал, что наблюдаемые отношения интенсивностей полос хорошо линеаризуются в логарифмической шкале в зависимости от величины расщепления энергии ΔE , как показано на рис.446. Такое поведение соответствует больцмановской зависимости заселенности уровней *CT* и *Ex* от величины расщепления. Таким образом, наблюдаемое раздвоение полосы люминесценции связано с формированием 2 связанных состояний: одно отвечает локализации электрона в центральной области тетрапода (размерный переход), второе - в домене CdSe (состояние с переносом заряда).

Формирование системы связанных уровней с двумя полосами люминесценции может представлять интерес для создания люминесцентных сенсоров температуры логометрического типа. В литературе было показано перераспределение интенсивностей полос люминесценции с изменением температуры для наночастиц Zn_{1-x}Mn_xSe–ZnCdSe и Zn_{1-x-y}Cd_xMn_ySe, имеющих 2 полосы люминесценции – размерную и обусловленную d-d переходами в ионе Mn²⁺ [309-310]. Мы предположили, что такой же эффект будет проявляться для наноструктур, имеющих связанные размерную полосу и полосу с переносом заряда.



Рис.45. Спектры фотолюминесценции наноструктур CdTe/CdSe с длиной домена CdSe 11 нм, зарегистрированных при разных температурах в интервале 13-53 °C. Шаг следования графиков 5 °C.

Для наноструктур CdTe/CdSe с доменом CdSe, выращенным селективно на торцевой поверхности (0001) луча тетрапода CdTe, была исследована температурная зависимость люминесценции. Результаты измерений спектров фотолюминесценции растворов указанных наноструктур с длиной домена CdSe 11 нм при температурах в интервале 13-53 °C с шагом следования 5 °C показаны на рис.45. Наблюдалось увеличение отношения интенсивности люминесценции перехода *CT* к интенсивности перехода *Ex* при понижении температуры, что отвечало увеличению заселенности нижнего по энергии состояния СТ. Рассматривая в качестве термометрического параметра соотношение интенсивностей I_{Ex}/I_{CT}, можно видеть, что данное соотношение меняется от 1.52 при 13°C до 1.05 при 53°C. Относительная температурная чувствительность составила 0.9%К-1 при 298 К, что сопоставимо с литературными данными для наночастиц «ядро-оболочка» Zn_{1-x}Mn_xSe-ZnCdSe, для которых относительное значение чувствительности составило 1.3% К⁻¹ при 318 К [309]. Таким образом, рассмотренные наноструктуры CdTe/CdSe могут быть использованы как люминесцентные термометры логометрического типа в практически важном температурном диапазоне 273-373 К.

В то же время для наноструктур типа гетеродимеров CdS/ZnSe с полосой переноса заряда одновременное присутствие двух полос в спектрах люминесценции наблюдалось только в очень узком диапазоне размеров домена ZnSe в начале его роста. Это связано с большей величиной расщепления энергии ΔE, достигающей 550 мэB, что превышает таковую для наноструктур CdTe/CdSe. Это приводит к доминированию люминесценции нижнего по энергии состояния с переносом заряда. Также необходимо заметить, что для наноструктур типа II ядро/оболочка (CdSe/CdTe, CdTe/CdS) не наблюдалось отдельных полос для переходов с переносом заряда. Это может быть обусловлено гибридизацией размерного перехода и перехода с переносом заряда в одно состояние вследствие пространственного совпадения областей локализации зарядов. Таким образом, системы типа гетеродимеров представляют уникальную платформу для реализации переходов с переносом заряда.

4.7. Заключительные замечания по разделу.

Таким образом, в настоящем разделе разработаны условия роста наноструктур полупроводник1/полупроводник2 бинарных соединений А^{II}В^{VI} с заданными размерами, составом, кристаллической структурой, характером гетероконтакта и морфологией в системе ацетат кадмия (цинка) – октадецен – олеиновая кислота при соотношении [Me]:[OA] = 1:2 и 1:3. Формирование полупроводник1/полупроводник2 наноструктур эпитаксиальным с характером интерфеса достигалось использованием затравочных наночастиц (ядро наноструктуры) при низком уровне пересыщения, что позволило получить наноструктуры типа ядро/оболочка CdSe/CdS, CdSe/CdTe, CdTe/CdSe и CdTe/CdS и наноструктуры типа гетеродимеров CdS/ZnSe и CdTe/CdSe со структурами цинковой обманки и вюрцита.

Основными операционными параметрами роста выступали концентрация

концентрация олеиновой кислоты, затравочных наночастиц, скорость добавления анионного или смешанного прекурсоров и температура роста. Рост проводился при постепенном добавлении анионного прекурсора 1 М ТОР:Х к раствору 0.1 М катионного прекурсора олеата кадмия или олеата цинка в Ph₂O или ODE, содержащего затравочные наночастицы с концентрацией 2-6·10¹⁷ см⁻ 3 , до максимального отношения [Me]:[TOP:E] = 1:1, где Me – Cd или Zn, E – Te, Se или S, либо добавлением смеси катионного и анионного прекурсоров с соотношением [Me]:[TOP:E] = 1:1 к раствору затравочных наночастиц в чистом растворителе. Низкое пересыщение обеспечивалось скоростью добавления анионного прекурсора/смеси анионного и катионного прекурсоров $(4-6) \cdot 10^{-3}$ ммоль/мин. Данные параметры обеспечивали как условия гетероэпитаксии для второго полупроводника, так и отсутствие параллельного образования наночастиц второго полупроводника.

Определена кристаллографическая ориентация и сплошность доменов, а также эффективность роста в зависимости от соотношения [Me]:[OA] для наноструктур со структурой цинковой обманки и вюрцита. Методами ПЭМ, ПЭМВР и ЭД показано преимущественное формирование эпитаксиального гетероконтакта на катион-терминированных высокоэнергетических плоскостях (100) и (111) структуры цинковой обманки и (0001) структуры Было вюрцита. достигнуто успешное формирование эпитаксиального когерентного гетероконтакта в изученных наноструктурах при достаточно большом рассогласовании параметров решетки, что можно отнести к большой податливости материала ядра к упругой деформации сжатия в силу его размера на нанометровой шкале [9]. Определен выход реакции осаждения, составивший от 7% для наноструктур CdS/ZnSe до 78% для наноструктур CdTe/CdSe. Установлена зависимость кристаллографического направления роста домена CdSe [0001] или [hkh+k0] для разветвленных наноструктур CdTe/CdSe от присутствия свободного лиганда олеиновой кислоты, связаное с пассивацией катионной плоскости (0001) олеиновой кислотой, что позволило управлять формой синтезированных наноструктур.

Установлены корреляции между размером, составом, кристаллической структурой, характером гетероконтакта и морфологией наноструктур бинарных соединений А^{II}В^{VI} и их оптическими свойствами. Обнаружена и идентифицирована полоса с переносом заряда с коэффициентом поглощения в диапазоне 10⁻³ – 10⁻⁴ М⁻¹см⁻¹ и уширением 100-250 мэВ в спектрах CdSe/CdTe, CdS/ZnSe, поглощения CdTe/CdSe наноструктур c гетеропереходом типа II. Найденный коэффициент поглощения на порядок ниже, а уширение полосы порядка двух раз больше значений для размерных переходов полупроводниковых наночастиц халькогенидов кадмия. Совокупность данных об энергиях, уширениях и времени высвечивания люминесценции позволили соотнести эти переходы с переносом зарядов при фотовозбуждении.

Установлена линейная зависимость поглощения в УФ-диапазоне с коэффициентом поглощения 10⁶-10⁷ М⁻¹см⁻¹ от объема полупроводниковых доменов и предложен метод расчета размеров доменов исходя из величины поглощения, что может служить аналитической характеристикой состава наноструктур. Данный подход позволил исследовать эволюцию оптических свойств в ходе роста домена второго полупроводника как функцию от размеров выросшего домена.

Исследование эволюции оптических свойств в ходе роста домена второго полупроводника на затравочных наночастицах позволило установить взаимосвязь размеров и энергии полос размерных переходов и переходов с переносом заряда. Найденные энергетические сдвиги варьировались от 160 мэВ для наноструктур CdSe/CdS до 950 мэВ для CdSe/CdTe, что определялось значительным увеличением сдвига для наноструктур с гетеропереходом типа II. Значительная величина сдвигов полос при формировании домена второго полупрводника позволил существенно расширить спектральный диапазон люминесценции для наноструктур полупроводник1/полупроводник2 по сравнению с наночастицами индивидуальных полупроводников. Для наноструктур гетеродимеров: CdSe/CdTe с доменом CdSe, выращенным
селективно на торцевой поверхности (0001) луча тетрапода CdTe, и CdS/ZnSe с доменом ZnSe, прослежена эволюция полос размерных переходов и переходов с переносом заряда и показано увеличение энергетической разницы между переходами Ex и CT при увеличении размеров домена второго полупроводника. Данные переходы образуют связанную систему уровней с экспоненциальным соотношение интенсивностей люминесценции полос Ex и CT в зависимости от величины расщепления энергии переходов. Такая связанная система уровней позволила реализовать люминесцентный термометр логометрического типа на основе наноструктуры CdTe/CdSe в практически важном температурном диапазоне 273-373 К.

5. Нанокомпозиты на основе нанокристаллических матриц SnO₂, сенсибилизированных наноструктурами CdSe и CdSe/CdS.⁴

В данном разделе рассмотрены свойства нанокомпозитов на основе нанокристаллической матрицы SnO₂, сенсибилизированной наноструктурами на основе CdSe. Данные нанокомпозиты включают гетерограницу между широкозонным полупроводником с непрерывной плотностью состояний и наноструктурами CdSe или CdSe/CdS, имеющими систему размерных уровней. Их можно рассматривать как распределенный гетеропереход в пористой нанокристаллической матрице. Рассматриваемый гетеропереход принадлежит к типу II, однако неэпитаксиальный характер также гетероперехода не приводит к гибридизации электронных состояний, хотя разность в энергетическом положении уровней сопровождается эффективным переносом заряда между наноструктурами и матрицей при фотовозбуждении, модулируя проводимость, что представляет интерес для спектрально подстраиваемых фотоприемников. Эффективное разделение зарядов между наночастицами/наноструктурами И широкозонным оксидным полупроводником может быть достигнуто путем подбора энергетического положения потолка зоны проводимости оксида и нижнего по энергии уровня наночастиц, зависящего от их размера. Фотовозбужденные электроны инжектируются в оксидную матрицу, в то время как дырки остаются захваченными в наночастице, как показано на зонной диаграмме на рис.46. Скорость инжекции электронов увеличивается с увеличением разности энергии между этими уровнями [316, 317]. Среди других широкозонных полупроводниковых оксидов SnO₂ имеет максимальное сродство к электрону [317, 318], что должно приводить к максимальной скорости инжекции электронов.

⁴ При подготовке данного раздела использованы статьи автора [301, 311-315].

Далее приводятся результаты анализа состава и структуры полученных нанокомпозитов $SnO_2(a)CdSe$ И $SnO_2(a)CdSe/CdS$ в зависимости OT температуры отжига матрицы SnO₂, а также результаты исследования полевых зависимостей проводимости, спектральных зависимостей фотопроводимости, кинетических зависимостей фотоотклика и зависимостей фотоотклика от интенсивности освещения. Проанализированы закономернсти в зависимости фотопроводимости от размера наночастиц CdSe и толщины оболочки в наноструктурах CdSe/CdS для матриц SnO₂ с разной кристалличностью. В качестве сенсибилизаторов выступали наночастицы и наноструктуры, рассмотренные в разделах 3 и 4.



Рис.46. Схематичная зонная диаграмма для нанокомпозитов SnO₂@CdSe и SnO2@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. Параметры уровней взяты из [317, 318]. Разделение электронов и дырок при фотовозбуждение и перенос электрона показаны красными стрелками.

5.1. Микроструктура и состав нанокомпозитов SnO₂@CdSe и SnO₂@CdSe/CdS.

сенсибилизации В качестве матрицы для использован нанокристаллический диоксид олова. Матрицы были получены исходя из αоловянной кислоты, осажденной гидролизом водного раствора SnCl₄.5H₂O, при отжиге при различных температурах 300°, 500° и 700°С, что обеспечивало различный размер кристаллитов и степень структурного совершенства. На рис. 47 (а, б, в) представлены изображения растровой электронной микроскопии матриц SnO₂, отожженных при различных температурах. Все матрицы имеют пористую структуру, что обеспечивало доступ наночастиц обеспечивая CdSe сенсибилизацию. Увеличение внутрь матрицы, температуры отжига увеличивает размер зерен, как результат кристаллизации при отжиге. Методом рентгеновской дифракции для всех исследованных температур отжига идентифицирована тетрагональная фаза касситерита.

Таблица 10. Характеристики микроструктуры и состав исследованных образцов. Размер областей когерентного рассеяния d_{SnO2} , удельная поверхность S_{surf} , средний размер пор относятся к матрице SnO_2 . d_{CdSe} – средний размер наночастиц CdSe.

Образец	Температура	d _{SnO2} ,	S _{surf} ,	Размер	d _{CdSe} ,	[Cd]/[Sn],
	отжига, °С	НМ	M^2/Γ	пор, нм	НМ	ат. %
#1	300	4	122	2	2.7	0.02±0.01
#2					3.8	0.06±0.01
#3					4.7	0.11±0.01
#4	500	9	35	10	2.7	0.06±0.01
#5	700	18	9	30	2.7	0.06±0.01



Рис. 47. Изображения РЭМ матриц SnO₂ с температурой отжига 300° (а), 500° (б) и 700°С (в). Изображения HAADF-STEM матриц SnO₂ с температурой отжига 300° (г) и 700°С (д).

Повышение температуры отжига приводит к увеличению размеров областей когерентного рассеяния SnO_2 (d_{SnO2}) и размера пор, а также к уменьшению удельной поверхности S_{surf} . Основные параметры микроструктуры матриц суммированы в табл. 10. Сравнение зерен SnO_2 в образцах, отожженных при 300 ° C (образец № 1) и при 700 ° C (образец № 5), хорошо видно на изображениях HAADF-STEM, показанных на рис. 47 (г, д). Образец № 1 состоит из мелких кристаллических зерен SnO_2 с размером менее 5 нм, тогда как образец № 5 состоит из хорошо закристаллизованных

ограненных зерен SnO₂ размером 10-30 нм, вполне соответствующих высоким температурам отжига. Во всех случаях колонки атомов, видимые на изображениях, подтверждают кристалличность матрицы.

Для сенсибилизации матрицы SnO_2 использовались квантовые точки с тремя средними размерами 2.7, 3.8 и 4.7 нм (по оценкам ПЭМ). Присутствие адсорбированных КТ CdSe, включенных в матрицы SnO_2 , было подтверждено элементным анализом, результаты которого представлены в табл. 10. В случае сенсибилизацией наноструктурами CdSe/CdS использованы наноструктуры, выращенные на затравках CdSe с размером 3.1 ± 0.5 нм, с объемом оболочки CdS 15, 97, 187 нм³. В этом случае использовалась матрица SnO_2 температурой отжига 700°C.



Рис.48. Изображение HAADF-STEM зерна SnO₂ с прикрепленными наночастицами CdSe (а-в) и спектр EDX (г) выбранной прямоугольной области, подтверждающий присутствие Cd и Se. Стрелками показаны наночастицы CdSe.

Визуализация областей контакта наночастиц CdSe и зерен SnO₂ методом HAADF-STEM и и последущий анализ элементного состава методом EDX подтверждают непосредственное прикрепление наночастиц к зернам SnO₂, формирующее гетероконтакт SnO₂-CdSe. На рис. 48 представлено типичное

изображение для образца №5 на основе матрицы SnO_2 , полученной при максимальной температуре отжига. Мелкие частицы CdSe размером 3–4 нм прикрепляются к поверхности кристаллических ограненых зерен SnO_2 в количестве 1–5 частиц/зерно. Можно видеть кристаллические области как для зерн SnO_2 , так и для наночастиц CdSe. EDX-анализ прикрепленных наночастиц подтверждает, что содержат содержат Cd и Se, как это видно из приведенного спектра.

5.2. Электро- и фотофизические свойства нанокомпозитов SnO₂@CdSe и SnO₂@CdSe/CdS.

Исследованная матрица SnO₂ имела электронную проводимость с барьерным типом, определяемым двойными барьерами Шоттки на границах кристаллитов/агломератов [314]. Для анализа вклада барьеров в проводимость матрицы была изучена полевая зависимость проводимости в сильных электрических полях, чего анализировались для вольт-амперные характеристики в полях до 2000 В/см. На рис. 49 представлена полевая зависимость проводимости $\sigma(E)$ для образца SnO₂ с размером кристаллитов d = 3 нм, где Е – напряженность поля. В электрических полях до 200 В/см проводимость σ_0 образца не зависит от приложенного напряжения. Значение σ_0 увеличивается от 0.2 до 7.0·10⁻⁶ Ом⁻¹ при изменении d от 3 до 22 нм. Однако диапазоны значений напряженности поля, при которых наблюдается омическое поведение, практически одинаковы для всех исследованных образцов. Оценка среднего расстояния <a> между барьерами от порога омичности в рамках модели Пула, $2kT \approx e < a > E$, дает $<a > \approx 1$ мкм. Такое порядок размера агломератов, образованных значение $\langle a \rangle$ имеет кристаллитами. В сильных полях, Е > 200 В/см, проводимость сверхлинейно растет с увеличением поля. Соответствующие ВАХ показаны на вставке к рис. 49. Ход ВАХ подчиняется закону

i
$$\propto$$
 exp (α E^{1/2}),

(15)

где і - ток через образец. Коэффициент α составил 0.14 см^{1/2}B^{-1/2}.



Рис. 49. Зависимость проводимости образца SnO_2 с размером кристаллитов 3 нм от приложенного напряжения. Пунктирная линия - омическая проводимость σ_0 в слабых полях. На вставке: вольт-амперные характеристики образцов SnO_2 с размером кристаллитов 3 (1), 9 (2) и 22 нм (3) в координатах $ln(i) \propto E^{1/2}$. Сплошные линии - результаты аппроксимации. Такое поведение может быть связано как с эффективным уменьшением

высоты барьеров в сильных полях, так и с разбросом высот в неупорядоченной системе барьеров [320]. Примечательно, что разброс размеров частиц составляет около 30% для исследованной ультрадисперсной керамика SnO₂.

Для анализа вклада наночастиц CdSe и CdSe/CdS в фотопроводимость нанокомпозитов SnO₂@CdSe и SnO₂@CdSe/CdS и доказательства их эффекта сенсибилизации фотопроводимости матриц были изучены спектральные зависимости фотоотклика G/G₀, где G – фотопроводимость, G₀ – темновая проводимость. Типичные спектры фотоотклика нанокомпозитов SnO₂@CdSe показаны на рис. 50 (б) для матрицы SnO₂ с температурой отжига 700°C, сенсибилизированной наночастицами CdSe размером 2.7, 3.8 и 4.7 нм. Выше на рис.50 (а) показаны спектры поглощения указанных наночастиц.

Наночастицы демонстрируют полосы поглощения в видимой области спектра с выраженным нижним по энергии размерным переходом при 525, 575 и 600 нм соответственно. Спектры фотоотклика и поглощения демонстрируют четкую корреляцию, подтверждающую связь фотопроводимости с фотоинжекцией электронов из наночастиц. Максимум кривой фотоотклика для каждого композита SnO₂@CdSe хорошо совпадает с максимумом в

спектре поглощения наночастиц CdSe. Кроме того, начало края поглощения в спектре раствора нанокристаллов совпадает с появлением фотоотклика композитов SnO₂@CdSe. Следует отметить, что фотопроводимость образцов чистой матрицы SnO₂ без сенсибилизации наночастицами была пренебрежимо мала.



Рис. 50. Спектры поглощения (а) наночастиц CdSe с размером 2.7 (кривая 1), 3.8 (2) и 4.7 (3) нм и (в) наноструктур CdSe/CdS с размером CdSe 3.1±0.5 нм и объемом оболочки CdS 0 (1), 15 (2), 97 (3), 187 (4) нм³. Зависимость фотоотклика G/G₀ от длины волны возбуждения (б) для нанокомпозитов, сенсибилизированных наночастицами CdSe (б) и наноструктур CdSe/CdS (г). Пунктирными линиями показано соответствие характеристик поглощения и фотопроводимости.

Аналогичную корреляцию показали спектры поглощения наноструктур CdSe/CdS и фотоотклика нанокомпозитов SnO₂@CdSe/CdS (рис. 50(в, г)) на основе наноструктур CdSe/CdS с размером CdSe 3.1±0.5 нм и объемом оболочки CdS 0 (№1), 15 (№2), 97 (№3), 187 (№4) нм³ и матрицы SnO₂ с температурой отжига 500°С. Учитывая совпадение максимума фотоотклика со спектральным положением размерного перехода В наночастицах/ дальнейших фотовозбуждение наноструктурах экспериментах В нанокомпозитов проводилось на длине волны соответствующего размерного перехода.



Рис. 51. (а) Кинетические зависимости фотопроводимости G образцов нанокомпозитов $SnO_2(@CdSe \ N \ge 5 \ (кривая 1) u \ N \ge 1 \ (кривая 2)$ при импульсе освещения длительностью 1 с. Пунктирной линией обозначены периоды «включения» и «выключения» освещения. (б) Кинетические зависимости фотоотклика образцов нанокомпозитов $SnO_2(@CdSe/CdS \ N \ge 1-N \ge 4)$ при импульсе освещения длительностью 1 час. На вставке: зависимость мгновенного времени отклика τ от времени освещения t.

Для исследования кинетических зависимостей фотопроводимости была транзиентов применена регистрации проводимости методика при периодическом освещении с прямоугольной модуляцией. Параметрами эксперимента была продолжительность периода освещения при постоянной мощности светодиода и темнового периода. Типичный переходный процесс фотопроводимости при прямоугольных импульсах освещения представлен на рис. 51 (а) для двух образцов $SnO_2(a)$ CdSe с наночастицами размером 2.7 нм на основе матриц SnO₂ с различной кристалличностью. Основные переходные характеристики одинаковы для обоих образцов. Увеличение фотоотклика начинается сразу же после включения освещения. Отключение освещения вызывает длительный процесс релаксации. Временной интервал, необходимый для восстановления исходного уровня проводимости, на порядок больше времени отклика. Фотоотклик различается для образцов с разными режимами отжига матрицы SnO₂: образец №5 с максимальной температурой отжига имеет значительно большую амплитуду фотоотклика, чем образец №1 с минимальной температурой. Такое поведение указывает на увеличение фотоотклика при увеличении структурного совешенства матрицы,

что может отвечать процессам захвата фотоинжектированных носителей на ловушки, в силу чего уменьшение доли ловушек увеличивает фотоотклик.



52. Puc. (a)Кинетические зависимости фотопроводимости для нанокомпозита SnO₂(a)CdSe N_{2} 5 при непрерывном (кривая 1) и импульсном (кривая 2) освещении. Импульсы освещения длительностью 1 с следуют с частотой 0,1 Гц. Стрелка указывает момент выключения освещения (кривая 1). G₀ - начальная темновая проводимость, Gs - уровень насыщения фотопроводимости. Ha вставке: кинетическая зависимость фотопроводимости (кривая 1) в логарифмическом масштабе. Сплошные линии представляют аппроксимацию степенной функцией. (б) Зависимость относительного фотоотклика G_{s}/G_{0} от интенсивности освещения для нанокомпозитов $SnO_2(a)CdSe$ на основе матриц SnO_2 с отжигом при температурах: 300 ° С (образец №1, кривая 1), 500 ° С (образец №4, кривая 2), 700 ° С (образец №5, кривая 3). Все образцы сенсибилизированы наночастицами CdSe размером 2.7 нм. Сплошные линии представляют аппроксимацию степенной функцией.

Аналогично, захват носителей на ловушки, влияющий на фотоотклик, может происходить внутри наночастицы. Это предположение было изучено на примере композитов на основе наноструктур CdSe/CdS с разной толщиной оболочки CdS при фиксированной кристалличности матрицы SnO₂ с отжигом 500°C. На рис.51 (б) показаны кинетические зависимости фотоотклика образцов нанокомпозитов SnO₂@CdSe/CdS №1-№4 (кривые 1-4) при импульсе освещения длительностью 1 час. Как можно видеть, при увеличении толщины оболочки CdS фотоотклик сначала увеличивается (кривые 1-3), затем уменьшается (кривая 4). Эти данные хорошо коррелируют с результатми анализа фотолюминесценции (раздел 4.4.1) – максимальный фотоотклик

отвечает максимальному квантовому выходу наноструктур CdSe/CdS в зависимости от толщины оболочки. Это подтверждает предположение о роли захвата на ловушки в величину фотоотклика.

Хотя величина фотоотклика довольно мала при коротком времени освещения, более длительное освещение приводит к значительно более высокому значению фотоотклика. На рис. 52 показано долговременное поведение нанокомпозита SnO₂@CdSe №5 при освещении. Освещение в течение 1 часа приводит к увеличению проводимости в 300 раз (рис. 52, кривая 1). Хорошо видно, что фотоотклик нанокомпозита SnO₂@CdSe - медленный процесс: фотопроводимость достигает уровня насыщения G_s за время более одного часа. При выключении подсветки начинается спад проводимости. Время релаксации значительно больше (около нескольких часов) по сравнению со временем отклика, что коррелирует с результатами рис.51 (a). Такие большие времена релаксации наблюдались ранее ЛЛЯ нанокристаллических пленок TiO₂ [321]. Различие в скоростях фотоотклика и релаксации свидетельствует о накоплении неравновесных носителей заряда в матрице SnO₂.

Аналогичное кинетическое поведение фотопроводимости было обнаружено при периодическом импульсном освещении (периодическое переключение импульса освещения длительностью 1 с, за которым следует темновой период длительностью 9 секунд (рис. 52 (а), кривая 2)). В этом случае проводимость увеличивается примерно в 80 раз. Это значение меньше фотоотклика при непрерывном освещении из-за уменьшения интегральной интенсивности света. Это предположение подтверждается экспериментами с импульсным освещением с переменной частотой.

На вставке к рис. 52 (а) показана кинетика фотопроводимости (кривая 1) в виде графика в двойных логарифмических координатах. Как можно видеть, переходные процессы фотоотклика подчиняются степенной зависимости

$$G(t) \sim G_0 \cdot t^n, \tag{16}$$

где t - время, a n - коэффициент варьируется от 0,5 до 0,85 для композитов с разным временем отжига матрицы. О таком поведении [322] сообщалось ранее для неупорядоченных полупроводников с ограниченной многократным фотопроводимостью, захватом В хвост плотности состояний в неупорядоченных полупроводниках. С ЭТИМ фотоотклика поведением согласуется поведение нанокомпозитов $SnO_2@CdSe/CdS$, представленного как мгновенное время отклика

$$\tau = \frac{G_S}{|dG/dt|} \tag{17}$$

где G_s – уровень насыщения фотопроводимости. Аналогично величине фотопроводимости, кинетическая зависимость мгновенного времени отклика также линеаризуется в двойных логарифмических координатах, как показано на рис.51(б), указывая на релаксационные процессы в неупорядоченном полупроводнике.

Влияние интенсивности освещения на амплитуду фотопроводимости G_s исследовалось на композитах с различным структурным совершенством определяемым температурой отжига. При матрицы, исследовании зависимости от интенсивности освещения мы применили оригинальную методику, в которой интенсивность задавалась различным соотношением времени включения/выключения света в течение одного цикла с частотой 1 интегральной интенсивности кГц для изменения освещения. Это соответствует эффективной освещенности

$$\mathbf{I}_{\rm eff} = \mathbf{I}_0 \cdot \mathbf{t}_{\rm on} / \mathbf{t}_{\rm off} \tag{18},$$

где t_{on} - время интервала «включено», t_{off} - время интервала «выключено» и I_0 - интенсивность внешнего освещения (5 мВт/см²). Зависимость относительного фотоотклика G_s/G_0 от эффективной освещенности показана на рис. 52 (б) (G_0 - начальная темновая проводимость) для композитов SnO₂@CdSe на основе матрицы SnO₂ с разной температурой отжига. Можно видеть, что все экспериментальные кривые, представленные в двойных

логарифмических координатах, линеаризуются. Таким образом, зависимости фотоотклика от интенсивности освещения следуют степенной зависимости

 $G(I) \sim G_0 \cdot I^m \tag{19}$

где I – интенсивность освещения, а m – показатель степени. Это указывает на перенос заряда в неупорядоченной среде [323] и согласуется с результатами анализа кинетических зависимостей фотоотклика. Показатель степени варьируется в пределах 0.1 – 0.3 для разных образцов. Хорошо видно, что фотоотклик композитов существенно возрастает с достижением максимальной температуры отжига матрицы. Такой результат согласуется с влиянием структурных дефектов матрицы на величину фотопроводимости при транспорте зарядов в неупорядоченном полупроводнике и отвечает максимальной фотопроводимости матрицы с максимальной температурой отжига.



Рис. 53. Типичный долговременный фотооклик нанокомпозита SnO₂@CdSe на основе матрицы SnO₂ с максимальной температурой отжига, зарегистрированный при периодическом переключении освещения. Импульсы освещения длительностью 2 с и темновым периодом 98 с идут с частотой 0,01 Гц.

Полученные нанокомпозиты показали очень высокую временную стабильность фотоотклика на периодическом переключение освещения. Пример фотоотклика образца нанокомпозита SnO₂@CdSe на основе матрицы SnO₂ с максимальной температурой отжига при переключении импульсного

освещения между освещением (2 секунды) и темновым периодом (98 секунд) показан на рис. 53 для области насыщения фотоотклика. Амплитуда фотоотклика в течение оказалась постоянна и одновременно стабильна базовая линия в течение 10^4 циклов переключения. Столь высокая стабильность фотоотклика исследуемых образцов отличается от ранее описанных образцов на основе матрицы TiO₂ [324], где четко наблюдалась фотодеградация, вызванная фотоокислением наночастиц CdSe, в том числе связанным с высокой фотокаталитической активность матрицы TiO₂. Матрица SnO₂ в силу своей химической инертности при комнатной температруре оказалась удачной для реализации фоточувствительных композитов.

Таким образом, для нанокомпозитов SnO₂@CdSe и SnO₂@CdSe/CdS фотовозбужденные в наночастицах CdSe и наноструктурах CdSe/CdS электроны переходят на SnO₂, увеличивая концентрацию носителей заряда. Матрица SnO₂ 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 поведения кинетических процессов и зависимостями фотопроводимости от интенсивности освещенности. Концентрация структурных дефектов, которые действуют как ловушки, таким образом уменьшая количество неравновесных носителей заряда, следует рассматривать как основной фактор, резко влияющий на величину фотопроводимости. Можно предположить, что нанокомпозиты с матрицей, отожженный при низкой температуре 300° С, характеризуется максимальной концентрацией дефектов, что связано с более низкой кристалличностью, как показано на рис. 47 (г). Напротив, матрица с максимальной температурой отжига 700° С демонстрирует ограненные кристаллические зерна SnO₂, как видно из изображения HAADF-STEM (рис.47г, 48а, б), что указывает на высокую кристалличность. Повышение структурного совершенства матрицы SnO₂ и уменьшение концентрации поверхностных дефектов при ранее было отжиге подтверждено

исследованием спектроскопии комбинационного рассеяния света [325]. Это указывает, что композит с максимальной температурой отжига будет наиболее совершенным по структуре с самой низкой концентрацией ловушек заряда, что обеспечивает самую высокую фотопроводимость.

На основе полученных нанокомпозитов широкозонный оксид@наночастицы CdSe изготовлен прототип газового сенсора для детектирования следовых концентраций токсичного газа NO₂, работающий при комнатной температуре при фотоактивации. Для создания композитов использована описанная выше система на основе SnO₂, также использован другой широкозонный оксид ZnO, приготовленный по методике [301] и сенсибилизированный аналогично SnO₂.



Рис. 54. Типичный фотооклик нанокомпозитов (a) SnO₂@CdSe и (б) ZnO@CdSe (красная линия, 2) и чистых матриц соответствующих оксидов (черная линия, 1), зарегистрированный при периодическом переключении освещения в присутствии следов NO₂ с различной концентрацией. На вставке к (a) – фотография чипа с нанесенным композитом. (в) Зависимость сенсорного сигнала S от концентрации NO₂ для нанокомпозитов SnO₂@CdSe и ZnO@CdSe, а также для соответствующих чистых матриц.

Изучена проводимость композитов, a также чистых матриц широкозонных оксидов, нанесенных на микроэлектронный чип с системой контактов, при периодической фотомодуляции при подсветке полупроводниковым светодиодом с длиной волны размерного перехода наночастиц CdSe в атмосфере чистого воздуха и в присутствии следовых концентраций NO₂ в диапазоне 0.2-1.6 ppm (рис. 54(a, 6)). Введение NO₂ приводит к возрастанию сопротивления вследствие акцепторного характера адсорбции диоксида азота, в тоже время амплитуда размаха фотоотклика в

присутствии NO₂ увеличивается. Величина сенсорного сигнала S как отношения $R(dark)_t/R_0(dark)_t$, где $R(dark)_t$ - величина темнового сопротивления в присутствии газа, $R_0(dark)_t$ - величина темнового сопротивления в чистом воздухе. На рис. рис. 54(б) показана зависимость сенсорного сигнала от концентрации NO₂ для нанокомпозитов SnO₂@CdSe и ZnO@CdSe. Как можно видеть, исследованные системы демонстрировали значительный отклик к таким низким концентрациям, при этом для системы на основе ZnO сенсорный сигнал композита ZnO@CdSe превышал таковой для чистой матрицы. Причиной высокого сенсорного отклика к NO₂ при фотоактивации является десорбция заряженной формы NO₂⁻ при инжекции дырок в процессе релаксации наночастицы селенида кадмия в основное состояние после фотовозбуждения. Это процесс ответственен за десорбирбцию молекул целевого газа без использования нагрева и делает нанокомпозиты с переносом заряда на основе широкозонных оксидов и наночастиц CdSe перспективными для создания газовых сенсоров на следовые концентрации NO₂.

5.3. Заключительные замечания по разделу.

Таким образом, нанокомпозиты на основе нанокристаллической матрицы SnO₂, сенсибилизированной наночастицами CdSe с варьируемым размером и наноструктурами CdSe/CdS с варьируемой толщиной оболочки, демонстрируют перенос заряда между наночастицами и матрицей при фотовозбуждении. Исследование HAADF-STEM подтвердило включение наночастиц в матрицу SnO₂ и их прикрепление непосредственно к зернам SnO₂, что обеспечивало контакт в области гетероперехода SnO₂-CdSe. Полученные нанокомпозиты продемонстрировали значительное увеличение фотопроводимости до 300 раз при освещении 5 мВт/см² на длине волны размерного перехода в наночастицах и наноструктурах. Спектральные зависимости фотопроводимости подтверждают вклад наночастиц И наноструктур в фотопроводимость, поскольку наблюдается четкое совпадение оптического поглощения и фотопроводимости. Переходные спектров процессы фотопроводимости показывают длительные времена отклика и

релаксации порядка часов. Зависимость фотопроводимости от времени и интенсивности освещения следует степенным законам, отвечающим сильно разупорядоченной матрице SnO₂. Фотоотклик образцов существенно зависит от кристалличности матрицы и достигает максимального значения для матрицы SnO₂ с температурой отжига 700 ° C, что отвечает наибольшему структурному совершенству, подтвержденному исследованиями HAADF-STEM. Наиболее впечатляющей особенностью исследованных образцов является высокая стабильность фотоотклика: при импульсном периодическом освещении фотоотклик остается стабильным в течение более 10^4 циклов, а также чувствительность к присутствию в газовой фазе молекул NO₂. Эти результаты представляются перспективными для развития технологии фотоприемников и газовых сенсоров с фотоактивацией.

6. Колоидные гибридные атомно-тонкие наноструктуры [Cd_{n+1}E_nOA₂]∞ на основе халькогенидов кадмия.⁵

Настоящий раздел посвящен формированию в коллоидных системах, кристаллической структуре и оптическим свойствам гибридных атомнотонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, где E = S, Se или Te, L – органический лиганд Х-типа в анионной форме – олеат ион ОА, п – число монослоев, с протяженными латеральными размерами и n = 2-4, а также наноструктурам твердого раствора в системе CdS-CdSe, отвечающих составу [Cd₄{S_xSe₍₁₋ _x)₃OA₂]_∞. Данные наноструктуры являются производными халькогенидов кадмия, представляя собой вырезанные перпендикулярно направлению [001] структуры цинковой обманки атомно-тонкие слои заданной толщины, терминированные на базальных плоскостях, оканчивающихся плоскостями атомов органическими лигандами сохранения кадмия, для электронейтральности. Состав данных наноструктур следовал формуле $[Cd_{n+1}X_nL_2]_N$, где индекс N обозначает число структурных единиц и может принимать значения до 5·10⁶ для рассматриваемых далее наноструктур с латеральным размером 700 нм, что позволяет рассматривать предел N→∞, подчеркивая протяженный (бесконечно протяженный) латеральный размер наноструктур в шкале размеров экситона. Одномерное квантование носителей заряда и прецизионно заданная толщина делает данные наноструктуры идеальными кандидатами на роль полупроводниковых квантовых ям.

Основными задачами раздела были разработка методов коллоидного синтеза данных наноструктур с толщиной менее и порядка одного нанометра (0.6 – 1.2 нм, атомно-тонкие гомологи), контроль толщины с точностью 1 монослой и достижение латеральных размеров сотни нанометров при сохранении прецизионно заданной толщины, что обеспечивало фактор анизотропии до 1500. Приведены результаты анализа особенностей

⁵ При подготовке данного раздела использованы статьи автора [326-342].

кристаллической структуры и оптических свойств наноструктур, вызванных уменьшением толщины до единиц монослоев. Во всех случаях в качестве лиганда L выступал лиганд олеиновой кислоты в форме карбоксилат-иона.

6.1. Особенности синтеза атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]∞.

Коллоидный синтез наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ следовал общей схеме роста в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота. Стабилизатором служила олеиновая кислота, катионным прекурсором выступал дигидрат ацетата кадмия. Концентрация кадмия составляла 0.05 М. В качестве анионных прекурсоров использовались растворы элементарных серы, селена и теллура в триоктилфосфине, либо растворы элементарных серы и селена в октадецене. Рост наноструктур с двумерной морфологией промотировался низкой относительно стехиометрической концентраций олеиновой кислоты [Cd]:[OA]=2:1, при больших концентрациях двумерный рост нарушался. Другим условием была низкая концентрация прекурсора халькогена [Cd]:[E]=5:1, при соотношении большим 5:2 двумерный рост нарушался.



Рис.55. Фотографии ростового реактора при синтезе атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ с толщиной 2.5 (а) и 3.5 монослоя (б). Фотографии образцов атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ с различными латеральными размерами при естественном освещении (в) и УФподсветке (г).

Можно отметить отличие от типичных параметров синтеза, используемых для роста квантовых точек: меньшая концентрация кадмия,

сильный недостаток олеиновой кислоты и прекурсора халькогена в случае роста атомно-тонких наноструктур сохраняет существенную долю ацетата кадмия непрореагировавшей, нарушение двумерного роста при концентрациях ОА или ТОР:Е больше критических отвечает связыванию свободного ацетата кадмия в олеат кадмия или комплекс с фосфином. Рост наночастиц проводился при повышенных температурах в диапазоне 120-250°C.

Операционным параметром определяющим синтеза, толщину наноструктур, являлась температура роста. Наноструктуры формировались популяциями строго фиксированной толщины с точностью 1 монослой в диапазоне 0.6-1.2 нм (2-4 монослоя), зависящей от температуры синтеза. Тщательный подбор условий позволил получить индивидуальные чистые популяции наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ с толщинами 2.5 и 3.5 монослоев (n=2 и 3), [*Cd*_{n+1}*Te*_n*OA*₂]∞ с толщинами 2.5, 3.5 и 4.5 монослоев (n=2, 3 и 4) и $[Cd_{n+1}S_nOA_2]_{\infty}$ с толщиной 3.5 монослоя (n=3). Латеральные размеры нанолистов лежали в диапазоне от 100 до 700 нм и определялись соотношением концентрации прекурсоров, времени роста и температуры синтеза. Время роста наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$, типичное значение которого составило 15-60 мин для E = Te и S и 0.5-8 ч для E = Se, существенно превышало таковые значения для синтеза коллоидных квантовых точек. Выход синтеза на примере роста самой тонкой популяции наноструктур на основе $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ с толщиной 2.5 ML составил 25% от теоретического.

После очистки и выделения наночастицы получены в виде стабильных золей в неполярных растворителях (Рис.55 (а-г)). Интересно, что коллоидные растворы нанолистов имели яркую окраску необычных цветов, по всей видимости, из-за комбинации интенсивного поглощения и рассеяния света на высоко-анизотропных объектах. Наблюдаемая люминесценция отвечала экситонным переходам, однако в ряде случае свой вклад вносила также люминесценция поверхностных ловушек в длинноволновой области.

Выбор условий роста чистых популяций атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ базировался на анализе кинетики роста методом спектроскопии поглощения. Анализ проведен по нижнему по энергии экситонному переходу с длиной волны: E = Se: n=2 – 394 нм, n=3 – 463 нм, E = Te: n=2 – 430 нм, n=3 – 501 нм, n=4 – 558 нм, и E = S: n=3 – 378 нм, спектральное положение которого было строго фиксированным (с точностью 1 нм) для популяции с данным числом монослоев.



Рис.56. (а) Эволюция спектров поглощения в ходе роста наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ на основе CdSe при 160°C в течении 90 мин. Спектры сняты с интервалом 6 мин. (б) Зависимость величины поглощения на длине волны 463 нм от времени роста при разных температурах роста.

Типичная модификация спектров поглощения в ходе роста при фиксированной температуре роста 160°С для наноструктур на основе CdSe показана на рис.56 (а). В спектрах поглощения популяции с фиксированной толщиной присутствуют два выраженных узких перехода между подзонами легких и тяжелых дырок валентной зоной и зоной проводимости. При данной температуре наблюдается одновременный рост двух популяций наноструктур CdSe394 (n=2) и CdSe463 (n=3) с нижней по энергии полосой экситонного поглощения 394 нм и 463 нм. Как можно видеть, спектральное положение полос поглощения остается строго фиксированным (с точностью 1 нм) на протяжении всего времени синтеза, что соответствует росту наноструктур заданной отвечающих заданной популяции. Монотонное толщины,

увеличение оптической плотности отвечает увеличению доли наноструктур в растворе, что может быть приписано увеличению латеральных размеров наноструктур при сохранении толщины.



Рис. 57. (а) Влияние температуры на спектры поглощения наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$, снятые после 1 ч роста с различным $T_i = T_g$. (б) Эволюция спектров поглощения наноструктур на основе CdSe, синтезированных при параметрах роста $T_i = 120 \ ^{o}C \ u \ T_g = 160 \ ^{o}C$, зарегистрированных в разное время синтеза. (в) Влияние различной температуры T_g на спектры поглощения при фиксированном T_i = 120 °C. (г) Фотография колбы с только выращенными наноструктурами чистого CdSe394 u что (∂) uх люминесценция при УФ-возбуждении. (е) Сравнение спектров поглощения наноструктур CdSe394, выращенных с гидратированным (красная линия) и частично дегидратированным (черная линия) прекурсором Cd(Ac)₂.

Анализ изменения величины оптической плотности с течением времени синтеза показан на рис.56 (б) для разных температур. Монотонный рост оптической плотности, отвечающий увеличению латерального размера, имеет примерно линейный характер с увеличивающимся наклоном при увеличении температуры роста. Это вполне согласуется с увеличением скорости роста латеральных размеров наноструктур при увеличеннии температуры синтеза. Наблюдается выход оптической плотности на насыщение, что определяется полным расходованием прекурсоров в ходе синтеза. Найденной время (20 мин для 210°С, затем при понижении температуры время увеличивается) было использовано для определения оптимального времени синтеза.

Для оптимизации роста атомно-тонкой популяции использован подход, заключающийся в использовании двухступенчатой схемы с разными температурами инжекции T_i анионного прекурсора и температуры роста наноструктур T_{φ} . Было систематически проанализировали влияние температуры на рост наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$. Спектры поглощения, снятые через 1 час от начала роста при различных температурах, показаны на рис.57 (а) для случая с совпадающими температурами инжекции и роста $T_i =$ *T_g*. В интервале температур 185–240 °С наблюдался рост чистой популяции CdSe463. При более низких температурах 140-185 °C наблюдался одновременный рост популяций CdSe394 и CdSe463, причем количество популяции CdSe394 увеличивается с понижением температуры роста. Образование наночастиц CdSe394 при дальнейшем понижении температуры ниже 140 °C было возможно благодаря использованию анионного прекурсора триоктилфосфин селенида. Ранее прекращение роста нанопластинок CdSe при температурах ниже 140 °C было показано в работе [234] в случае использования раствора элементного селена в качестве анионного прекурсора без добавления длинноцепочечных аминов для активации прекурсора селена. В настоящей работе наблюдалось преимущественное формирование атомнотонкой популяции наноструктур CdSe с толщиной 2.5 ML в интервале температур 110-140 °С. При температурах ниже 110 °С а рост был невозможен. Использование двухступенчатой схемы с разными температурами инжекции T_i и роста T_g позволило при низкой температуре инжекции, определяющей процесс зародышеобразования, обеспечить формирование самой тонкой популяции наноструктур, а при более высокой температуре роста улучшить их структурное и морфологическое совершенство. Исследование модификации спектров поглощения с течением роста показано на рис.57 (б). Начиная с температуры инжекции 120 °C, температура затем повышалась до Т_g в течение 1 часа, а затем фиксировалась до завершения роста (обычно 5-6 часов). Во время роста были обнаружены только полосы поглощения популяции CdSe394. Также как в случае популяции CdSe463 (рис.56(а)), в ходе роста

оптическая плотность на максимуме экситонного поглощения увеличивалась, демонстрируя увеличение латеральных размеров наноструктур. На рис.57(в) показано влияние различной температуры T_g на рост наноструктур при фиксированной T_i = 120 °C Максимальная температура T_g, сохраняющая образование популяции CdSe394, составляла 160° С. Эта температура роста была использована в дальнейшем для синтеза атомно-тонкой популяции наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$. В этом режиме синтеза ростовый раствор является бесцветным без какого-либо окрашивания в видимой области спектра с опалесценцией из-за рассеяния, что отвечает отсутствию поглощения в видимом для глаза спектральном диапазоне из-за максимального сдвига полос при размерном квантовании при такой малой толщине. Для полученных наноструктур наблюдалась яркая люминесценция с полосой в зеленом спектральном диапазоне, отвечающей поверхностным ловушкам, И экситонной полосой в ультрафиолетовом диапазоне (рис. 57 г, д).

Дальнейший анализ показал, что ключевой особенностью в росте атомнотонкой популяции CdSe394 при подавлении роста базальных граней и исключения образования более толстой популяции CdSe463 является присутствие следов воды в реакционной смеси. Действительно, был обнаружен различный характер роста при использовании гидратированного и частично дегидратированного ацетата кадмия в качестве катионного прекурсора. Это проиллюстрировано на рис.57 (е), на котором показаны спектры поглощения образцов, выращенных с использованием катионных прекурсоров ацетата кадмия с различным содержанием кристаллизационной воды. Использование частично дегидратированного ацетата кадмия приводит к появлению более толстой популяции CdSe463 даже при самой низкой температуре роста, что подчеркивает роль воды в формировании атомнотонких наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$. Действительно, аналогичный эффект наблюдался также в случае, когда реакционная смесь, содержащая ацетат кадмия дигидрат, нагревалась и дегазировалась в течении длительного времени. Происходящая при этом частичная потеря воды в результате отгонки

приводила к появлению следов популяции CdSe463. Ранее увеличение толщины нанопластинок CdSe при добавлении в реакционную смесь хлоридионов было продемонстрировался в литературе [238-239], что объяснялось изменением энергии базальных граней в результате адсорбции хлорид-ионов. В настоящей работе показано, что наличие воды при низких температурах роста, наоборот, приводит к замедлению поперечного роста. Присутствие воды влияет на скорость роста нанопластинок CdSe, как показано в литературе [343], что приводит разным пропорциям для 4.5-монослойных К нанопластинок CdSe. Частично дегидратированный ацетат кадмия ускоряет рост одной из граней в плоскости нанопластинок и приводит к прямоугольной форме. В случае гидратированного прекурсора наблюдалась квадратная форма в результате замедления роста граней в направлении [100] из-за блокировки гидроксильными группами. По всей видимости, в нашем случае также происходит блокировка роста гидроксильными группами, однако блокируется направление роста [001], отвечающее полностью кадмиевым базальным плоскостям.

Как было сказано выше, толщина популяций наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ в доминирующей степени определялась температурой и с течением времени соотношение между количеством наноструктур данной толщины практически Для оставалось одинаковым. наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ был показан несколько иной характер роста. Наблюдался переход между популяциями разной толщины с течением времени синтеза при фиксированной температуре. При медленной инжекции анионного прекурсора температурах выше "квазиравновесной" при для данной популяции наночастиц более тонкие популяции переходили в более толстые.



Рис.58. (а) Эволюция спектров поглощения наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ в ходе синтеза при 200°С. Цифры указывают долю добавленного прекурсора теллура. Общее время синтеза 15 мин. (а) Эволюция спектров поглощения наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ в ходе синтеза при 240°С. Общее время синтеза 2.5 ч.

На рис.58 (а) показана эволюция спектров поглощения наноструктур на основе $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ при медленном добавлении триоктилфосфинтеллурида при температуре роста 220°С. Изначально формируются 2 популяции наноструктур с полосами поглощения 430 и 501 нм. По мере роста оптическая плотность, отвечающая полосе 430 нм, падает, тогда как полоса 501 нм растет. При этом спектральное положение максимума поглощения, отвечающее данной популяции, остается строго фиксированным. Перераспределение оптических плотностей между максимумами 430 и 501 нм отвечает переходу популяции с n=2 в более толстую популяцию n=3. Данный подход позволил за счет контроля времени синтеза препаративно получать индивидуальные

популяции наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$. Суммируя, оптимальными условиями синтеза наноструктур с заданной толщиной были следующими: наноструктуры популяции n=2 – быстрая инжекция анионного прекурсора и рост при 150°C в течении 30 мин; наноструктуры популяции n=3 – рост при 200°C и медленная равномерная инжекция анионного прекурсора в течении 15 мин (полное время синтеза); наноструктуры популяции n=4 - рост при 250°C и медленная равномерная инжекция анионного прекурсора в течении 15 мин (полное время синтеза); наноструктуры популяции n=4 - рост при 250°C и медленная равномерная инжекция анионного прекурсора в течении 15 мин (полное время синтеза).

Необходимо заметить, что для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ в более жестких условиях синтеза также обнаружен переход между популяциями n=3 и n=4. На рис.58 (б) показана эволюция спектров поглощения наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ при росте при температуре 240°C в течении 2.5 часов. Длительное время синтеза приводит к появлению популяции с n=4. Однако добиться количественно перехода между популяциями для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ не удалось.

Для синтеза наноструктур $[Cd_{n+1}S_nOA_2]_{\infty}$ в качестве анионного прекурсора использован раствор элементной серы в ОDE. Рост популяции наноструктур CdS378 с n=3 (3.5 ML) проводился при температуре в диапазоне 200-240°C в течении 30 мин.

Таблица 11. Основные параметры синтеза, толщина и спектральное положение нижнего по энергии перехода НН атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$.

Популяция	CdTe430	CdTe500	CdSe550	CdSe394	CdSe463	CdS378
	OA	OA	OA	OA	OA	OA
Толщина ядра $Cd_{n+1}E_n$, ML	2.5	3.5	4.5	2.5	3.5	3.5
Число п плоскостей атомов	2	3	4	2	3	3
кадмия						
Температура роста, °С	150	200	230	110-160	185-240	200-240
Время роста	30 мин	30 мин	30 мин	6 часов	30 мин	30 мин
Спектральное положение	430	500	550	394	463	378
полосы НН, нм						

Параметры атомно-тонких наноструктур индивидуальных халькогенидов кадмия и основные условия их синтеза суммированы в табл. 11.

Также был предложен и реализован подход к получению наноструктур твердого раствора в системе CdS-CdSe. Рост наноструктур твердого раствора контролируемого состава $[Cd_4 \{S_x Se_{(1-x)}\}_3 OA_2]_{\infty}, 0 \le x \le 1, c$ толщиной 3.5 ML (0.9) нм) и латеральными размерами до 150 нм был достигнут за счет использования бинарного прекурсора халькогенов, содержащего одновременно серу и селен. Сравнение смешанных прекурсоров на основе октадецена ODE:(S+Se) и триоктилфосфина TOP:(S+Se) показало прочное связывание серы в случае ТОР, не позволяющее получить твердый раствор в последнем случае. Для реакционной способности бинарного достижения баланса прекурсора халькогенов использован смешанный раствор халькогенов в октадецене. Рост популяции наноструктур с n=3 достигнут при температурах роста в диапазоне 170-240°C В течении 45 мин, однако морфологически совершенные наноструктуры были получены только при 240°С.



Рис. 59. (а) Модификация оптических спектров в ходе роста наноструктур $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$ состава x=0.33 во время синтеза. (б) Спектры поглощения двух различных образцов наноструктур $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$ состава x=0.33, полученных в одинаковых условиях. (а) Концентрация серы (мол.доля) в наноструктурах $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$ в зависимости от заложенной концентрации серы в прекурсорах.

Проанализирована зависимость спектрального положения полос от времени роста наноструктур [Cd₄{S_xSe_(1-x)}₃OA₂]∞ твердого раствора, что показано на

примере состава x=0.33 (рис. 59а). Спектральное положение экситонных полос, как и форма спектра, в ходе роста не изменяется. Увеличивается оптическая плотность, что отвечает увеличению доли наноструктур в ростовом растворе. Такое поведение указывает на постоянство состава растущей наноструктуры в течение всего синтеза с момента формирования. Также можно высокую воспроизводимость спектрального отметить положения экситонных полос для наноструктур заданного состава, выращенных в идентичных условиях (рис. 59б). Анализ химического состава наноструктур твердого раствора показал завышенную концентрацию серы в наноструктурах по сравнению с заложенной в смеси прекурсоров (рис. 59б). Данный факт согласуется с более высокой реакционной способностью прекурсора серы S:ODE по сравнению с прекурсором селена Se:ODE [61-62].



Рис. 60. (а) Модификация спектров поглощения наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 при увеличении латеральных размеров от 80 до 400 нм. На вставке - увеличенная область экситонного перехода НН. Все спектры нормированы на единицу оптической плотности при низкоэнергетическом экситонном переходе НН. (б-г) Фотографии ростового реактора в ходе роста наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 с латеральными размерами 80, 250 и 400 нм

Для получения атомно-тонких наноструктур CdSe394 и CdSe463 с протяженными латеральными размерами до 700 нм разработан метод роста на затравках (предварительно синтезированных затравочных наноструктурах) при низком уровне пересыщения, отвечающем этапу роста диаграммы Ла-Мера. Поддержание низкого уровня пересыщения при низкой скорости добавления прекурсоров препятствовала образованию новых наноструктур в

результате гомогенного зародышеобразования. В качестве затравочных использовались предварительно выращенные наноструктуры CdSe394 и CdSe463 с латеральными размерами 100-150 нм, как описано выше. Общая идея была адаптирована из [237], однако с точки зрения синтетического метода в настоящей работе было разработано медленное добавление разбавленного раствора анионного прекурсора TOP:Se в ODE к ростовой смеси, содержащей затравочные наноструктуры и катионный прекурсор аццетат кадмия. Концентрация затравочных наноструктур составила 10¹⁵ см⁻³ (1/4 концентрации при росте исходных затравочных наноструктур), скорость $3 \cdot 10^{-3}$ добавления прекурсора ммоль/мин, анионного концентрация катионного прекурсора 0.05 М. Температура роста популяции CdSe394 составила 160°С, CdSe463 - 210 °С, время роста – порядка 6 часов.

Типичная модификация спектров поглощения на примере наноструктур CdSe394 при увеличении латеральных размеров от 80 до 400 нм показана на рис.60(а). Увеличение латеральных размеров сохраняет спектральное положение экситонных переходов, что говорит о прецизионном сохранении толщины. Также не происходит роста других популяций, что должно проявляться в появлении дополнительных узких полос. Появление "хвоста" поглощения справа от экситонного перехода НН, увеличивающееся при увеличении латеральных размеров, указывает на релеевское рассеяние из-за протяженных размеров наноструктур. Сильное увеличение рассеяния приводит к появлению желтой окраски не поглощающих в видимом диапазоне наноструктур, как можно видеть на фотографиях рис.60(б-г). Поскольку площадь наноструктур квадратично увеличивалась при увеличении линейного размера, для сохранения оптимальных условий синтеза использовались последовательные итерации роста на затравочных наночастицах ИЗ предыдущей итерации. Наноструктуры с латеральными размерами 700 нм получены после 4 итераций, на каждой из которых использована 1/4 количества наноструктур, полученного полученного на предыдущей итерации.

6.2. Состав, кристаллическая структура и морфология атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]_∞.

6.2.1. Особенности морфологии и кристаллической структуры атомнотонких наноструктур [Cdn+1EnOA2]∞.

Для всех изученных составов наноструктуры $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ имели двумерную морфологию листов. Типичные обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения образцов $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ с n=2 (CdTe430), 3 (CdTe500) и 4 (CdTe556), выращенных при 150, 200 и 240°С, показаны на рис.61. Наблюдаются плоские листы с формой, близкой к квадратной с латеральными размерами от 100 нм (для популяции CdTe430) до 500 нм (для популяции CdTe500). Листы четко огранены и имеют плоские грани под углом 90°, при этом часть листов имеет срезанные под углом 45° углы, что особенно выражено для популяции CdTe430, для которой частицы имели из-за данного эффекта форму многоугольников. Необходимо заметить, что из-за малой толщины для популяции CdTe430 листы выглядят сетчатыми в результате прожигания электронным пучком.



Рис.61. Типичные обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}c$ n=2 (популяция CdTe430, a), 3 (CdTe500, б) и 4 (CdTe556, в), выращенных при 150, 200 и 240°С. На вставках: изображения электронной дифракции.

Для наноструктур [Cd_{n+1}Se_nOA₂]∞ также наблюдалась двумерная морфология листов, однако в этом случае нанолисты имели форму свертков (рис.62).

Обзорное изображение ПЭМ низкого разрешения синтезированных наноструктур CdSe394 толщиной 2.5 ML (рис. 62 (а-в)) показывает ансамбль свернутых листов с высокой однородностью формы и размеров. Средняя длина листа вдоль оси сворачивания составляет от 75 ± 10 до 95 ± 10 нм в зависимости от синтеза, а внутренний диаметр составляет около 10.3 ± 0.6 нм. При более близком рассмотрении изображения ПЭМ видны свернутые наноструктуры с прямыми стенками. Наноструктуры свернуты 1-2 раза, что можно видеть как две линии края на каждой боковой стенке. Оценка боковой длины свернутого листа в направлении, перпендикулярном оси сворачивания, дает значение 75-125 нм, что соответствует примерно квадратному листу.



Рис.62. (а-в) Типичные обзорные изображения ПЭМ наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$: (а-в) популяции CdSe394, выращенных при 160°С, (г) популяции CdSe394, выращенных при 120°С, (е) популяции CdSe463, выращенных при 240°С. (д) Изображение STEM-HAADF наноструктур популяции CdSe394, выращенных при 160°С. Стрелками показаны на (в) показаны стенки свернутой наноструктуры. На вставках: изображения электронной дифракции.

Расстояние между слоями в свернутых наночастицах составляет 2.4±0.5 нм, что хорошо соответствует удвоенной длине лигандов олеиновой кислоты. Такое высокое морфологическое совершенство было достигнуто при

температуре роста 160°С за счет предложенного подхода разделения стадий нуклеации и роста. Более низкая температура роста (120°С) приводит к отсутствию выраженной свернутой формы (рис. 62г).

Наблюдался ансамбль нанолистов неправильной формы со средним размером около 50 нм. На изображении STEM-HAADF (рис. 62д) показаны хорошо разрешенные свернутые листы с однородной толщиной, проявляющиеийся как однородный контраст вдоль стенок листа на изображении. На рис.62е показаны наноструктуры CdSe463 толщиной 3.5 ML, также формирующие свернутые листы с внутренним диаметров 25.0 ± 3.0 нм, что больше диаметра сворачивания для популяции CdSe394. Обе атомнотонкие популяции свернуты, что отличает их от более толстых нанопластинок CdSe, рассмотренных в разделе 3.1, которые во всех случаях были плоскими. Причина сворачивания будет рассмотрена в разделе 7.

Кристаллическая природа наноструктур была подтверждена комбинацией методов электронной и рентгеновской дифракции и HRTEM. Во всех случаях электронная дифракция с ансамблей наноструктур (рис.61 и 62, вставки) имеет вид колец и индексируется в структуре цинковой обманки. Результаты анализа методом SAED на примере электронной дифракции на единичных листах CdTe500 показаны на рис.63. Наблюдается точечная дифракционная картина, указывающая на монокристальный характер полученных наноструктур. Набор точечных отражений с симметрией 4-го порядка, полученных при нормальном направлении на единичный квадратный лист (рис.63 а,б), может быть проиндексирован в структурном типе F4⁻³m цинковой обманкой с осью зоны [001]. Направления серии {110} перпендикулярны стороне наноструктуры с осями серии {100}, направленными по диагоналям квадрата. Дифракция в направлении, лежащем в плоскости листа, изучена на стопках из листов CdTe500, как показано на рис.63 (в-з). Подобные стопки (стэки) из листов формировались при высушивании дисперсий наноструктур в результате наложения листов друг на друга из-за сильно анизотропного характера.

Наблюдаемые точечные отражения с симметрией 2-го порядка отвечают направлению [001], перпендикулярному плоскости листа.



Рис.63. ПЭМ изображение (a) и соответствующая дифрактограмма SAED (б) для плоского листа наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 при нормальном направлении. Желтыми кружками отмечены отражения серий {400} и {220}. ПЭМ изображения (в,г,е,ж) и соответствующие дифрактограммы SAED (д,з) стопок из плоских листов CdTe500 при направлении сбоку. Желтыми кружками отмечены отражения серий {002} и {220}.

Кристаллический характер наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ также подтвержден данными ПЭМВР, как показано на рис.64а на примере наноструктур популяции CdSe394. Изображение ПЭМВР кромок свернутого листа демонстрирует колонки атомов кристаллической решетки. Расстояние между плоскостями составляет 0.304 нм и 0.210 нм, которые соответствуют межплоскостным расстояниям {002} и {220} в структуре цинковой обманки. Быстрое преобразование Фурье области на краю свернутого листа, выделенное красным квадратом, соответствует оси зоны [001] цинковой

обманки CdSe с четырьмя отражениями серии {111}. Таким образом лист свернут вдоль направления [110] с направлением нормали [001], что согласуется с данными для плоских наноструктур на основе CdTe, показанных на рис.63.



Рис.64. (а) Изображение ПЭМВР свернутого листа наноструктуры $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394. Желтыми стрелками показаны кромки сворачивания. На вставке: FFT преобразование области наноструктуры, отмеченной красным квадратом. Показаны отражения серии {111}. Дифрактограммы наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 (б) и $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 (в). На вставке к (б): схема кристаллографической ориентации листа наноструктуры. На вставке к (в): увеличенное изображение отражения (220).

Дальнейший анализ кристаллической структуры был проведен методом дифракции. Типичная рентгеновской дифрактограмма наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ на примере популяции CdTe500 (Рис.64(б)) близка к CdTe рефлексов стандарта (JCPDS N⁰ 15-770). Ha положениям дифрактограмме присутствуют наиболее выраженные отражения (111), (220), (311), (400) и (331) плоскостей структуры цинковой обманки. Ряд отражений (111), (311) и (331), отвечающий наклонным направлениям к плоскости листа, значительно уширен из-за малой толщины листа. В то же время ряд узких (220) и (400) рефлексов относится к направлениям, которые лежат в плоскости листа. Можно видеть, что рефлекс (220) расщеплен на узкую (220) и широкую (202) части. Это может быть связано с неэквивалентностью [220] и [202] направлений, лежащих в плоскости листа и под наклоном к ней. Подобная ситуация наблюдается и для отражения (400). Данный эффект ДЛЯ нанопластинок CdSe отмечен в работах [344-345]. Появление отражения (110),
запрещенного для структуры цинковой обманки, объясняется тетрагональным искажением, ранее обнаруженным для нанопластинок CdSe [234, 344-345]. Исходя из данных рентгеновской дифракции для наноструктур CdTe500 был найден параметр решетки a = 0,649(4) нм и большой параметр c = 0,68(3) нм для тетрагональной сингонии. Параметр решетки a близок к эталонному a = 0,6481 нм (JCPDS № 15-770). Таким образом, кристаллографическая ориентация листа наноструктуры с направлением нормали [001] и направлениям [110] и [100] лежащими в плоскости листа показана на вставке к Рис.64(б).

Подобная дифракции наблюдалась картина рентгеновской И ДЛЯ наноструктур [Cd_{n+1}Se_nOA₂]_∞ на примере популяции CdSe394. Из-за атомнотонкой анизотропной природы данных наноструктур простая кристаллическая структура цинковой обманки полупроводника CdSe приводит к достаточно богатой дифракционной картине для наноструктур (рис. 64(в)). Наблюдаются серии узких (110), (200), (220) и (400) отражений и широких (111), (222), (331) и (422) отражений. Положения отражений смещены относительно 20 позиций объемного CdSe со структурой цинковой обманкой (JSPDD №19-191). Эффект тетрагонального искажения, также как и для наноструктур [Cd_{n+1}Te_nOA₂]_∞. проявляется в появлении запрещенного (110) отражения. Неэквивалентность направлений в плоскости листа и наклонных к ней для сильно анизотропных атомно-тонких наноструктур CdSe394 приводит к расщеплению не только отражения (220), что аналогично вышерассмотренному случаю наноструктр CdTe500 (рис.64(6)), но также и отражения (110) на узкое (110) и широкое (101) отражения. Отражения индексируются в пространственной группе Р-42m с параметрами решетки а = 0,6210(4) нм и с = 0,742(1) нм. Полученные значения больше, чем параметр для эталона CdSe со структурой цинковой обманки а = 0.6077 нм (JSPDD №19-191). Это указывает на расширение решетки, вызванное лигандами олеиновой кислоты, присоединёнными к кадмиевым базальным плоскостям (001). Это согласуется с результатами работ по нанопластинкам CdSe [234, 344-345]. Кроме того, внимательное

рассмотрение узкого отражения (220) показывает, что он дополнительно расщепляется. Такое удвоение отвечающего лежащему в плоскости листа отражению (220) указывает на ромбоэдрическое искажение базисной плоскости листа и соответствует паре отражений (220) и (2-20). Природа такого искажения может быть приписана сворачиванию листа вдоль направления [110], приводящего к неэквивалентности направлений вдоль оси сворачивания и перпендикулярно ей.



Рис.65 (а) Изображение STEM-HAADF ансамбля наноструктур твердого раствора $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$, отвечающее составу x=0.57. (б, в) Изображения STEM-HAADF отдельных наноструктур с составом x=0.57 и 0.37. (г, д) Изображение STEM-HAADF и соответствующая карта распределения элементов для участка ансамбля наноструктур с составом x=0.57. (е) Дифрактограммы серии образцов наноструктур твердого раствора с изменением состава ($0 \le x \le 1$).

Атомно-тонкие наноструктуры твердого раствора в системе CdS-CdSe, отвечающие составу $[Cd_4{S_xSe_{(1-x)}}_3OA_2]_{\infty}$, синтезированные во всем диапазоне составов ($0 \le x \le 1$) с использованием смеси халькогенидных прекурсоров, также имели двумерную морфологию свернутых листов, как показано на рис.65(а) для типичного изображения образца с составом x=0.57. Детальные изображения STEM-HAADF индивидуальных наноструктур с составами x=0.57 и 0.37 (рис.65 (б, в)) демонструруют свернутые листы с латеральными размерами 100 нм и толщиной стенок 3.5 ML (0.9 нм). Картирование элементного состава для данных наноструктур подтвердило равномерное распределение S и Se по площади наноструктур, как показано на

рис.65(г, д) для образца с x=0.57, что подтверждает образование твердого раствора.

Образование твердого раствора для данных наноструктур подтверждено также методом рентгеновской дифракции, как показано на рис. 65(е), где приведены типичные дифрактограммы для серии наноструктур с составом, изменяющемся в диапазоне $0 \le x \le 1$. Наблюдаемый монотонный сдвиг наиболее ярких отражений (111), (200), (220) и (311), отвечающих структуре цинковой обманки, при увеличении содержания серы в область больших углов 2Theta свидетельствует о монотонном уменьшении параметра элементарной ячейки в соответствии с правилом Вегарда. Таким образом, совокупность данных распределения элементного состава В индивидуальных наноструктурах и результатов рентгеновской дифракции подтверждают образование твердого раствора в указанных наноструктурах.

6.2.2. Связь состава и толщины атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]∞.

Рассматриваемые наноструктуры $[Cd_{n+1}X_nOA_2]_{\infty}$ характеризуются четко заданными полосами поглощения для популяций: X = Se n=2 – 394 нм, n=3 – 463 нм, X =Te n=2 – 430 нм, n=3 – 501 нм, n=4 – 558 нм, и X= S n=3 – 378 нм. Это позволяет говорить о фиксированной толщине, различающейся на целое число монослоев. На этот факт указывают литературные данные [223-224]. В то же время вопрос о числе монослоев для данных популяций является дисскусионным. Например, для нанопластинок CdSe с поглощением 512 нм предложен широкий набор разных толщин: 6 ML [224], 6.5 ML [234], 4 ML [248] и 5 ML [347]. Для наноструктур на основе CdTe в литературе также указываются различные толщины, например для популяции CdTe430 предложены толщины 5 ML [236] и 3.5 ML [217]. Все это ставит вопрос об уточнении толщины.

Строгое следование узких экситонных полос заданной толщине для изученных наноструктур предполагает состав, отвечающей фиксированным Это отражено в соотношениям метал : халькоген для серий популяций. предложенной В настоящей работе формуле $[Cd_{n+1}X_nOA_2]_{\infty}$. Для подтверждения правильности предложенного состава была использована комбинация методов ПЭМВР, FTIR, ТГА и малоугловой дифракции. По данным FTIR, что показано на рис.66 для наноструктур популяции CdSe396 в сравнении со стандартом олеата кадмия Cd(OA)₂, в составе лигандов на идентифицированы поверхности наноструктур только отрицательно заряженная форма лигандов олеиновой кислоты. Наблюдались полосы при 1535 и 1410 см⁻¹, отвечающие отрицательно-заряженной форме карбоксильной группы. Также видны отвечающие углеводородному хвосту интенсивные полосы при 2855 и 2926 см⁻¹, отвечающие колебаниям (С-Н) группы и полоса меньшей интенсивности при 3006 см⁻¹, отвечающая двойной связи (= C-H), причем положение полос совпадает с эталонным олеатом кадмия.



Рис.66. FTIR спектры наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 (красная линия) и олеата кадмия (черная линия).

Таким образом, наноструктуры [Cd_{n+1}Se_nOA₂]_∞ представляют листы со структурой тетрагонально искаженной цинковой обманки, причем терминальными атомными плоскостями являются кадмиевые плоскости, что

к дополнительной кадмиевой плоскости по сравнению приводит co стехиометрической структурой халькогенидов кадмия. Возникающий из-за неорганического этого избыточный положительный заряд ядра наноструктуры компенсирован отрицательно заряженными лигандами олеат-Анализ методом ТГА на примере наноструктур $[Cd_4Te_3OA_2]_{\infty}$ ионов. (популяция CdTe500) показал потерю массы 67%, отвечающей органической части лигандов, что соответстуюет отношению Cd:OA = 2:1 и подтверждает приведенную формулу.

Уточнение числа атомных плоскостей, перпендикулярных направлению [001] и отвечающих толщине наноструктуры, проведено методом ПЭМВР в поля. Поскольку режимах светлого И темного синтезированные наноструктуры имели свернутую форму, что препятствовало получению качественных снимков торца наноструктуры, для придания жесткости на обеих базальных плоскостях выращивались слои CdS последовательным осаждением чередующихся плоскостей кадмия серы счет И за последовательного взаимодействия с ионами S²⁻ и Cd²⁺ в полярном растворителе N-метилформамиде аналогично работе [248]. Один цикл осаждения приводил к формированию строго одного монослоя сульфида кадмия на каждой базальной плоскости. Последовательное повторение циклов позволило сформировать наноструктуры, покрытых заданным числом монослоев. Изображения торца полученных наноструктур на примере [Cd₃Se₂OA₂]∞ (популяция CdSe394), покрытых с обеих базальных плоскостей 4 монослоями CdS, приведены на рис. 67. Наблюдаются хорошо разрешенные атомные плоскости, причем FFT преобразование участка торца наноструктуры показывает четкие рефлексы серий {220} и {111} (врезка к рис.67(а)), что отвечает зоне [110], нормальной к изображению. Это подтверждает предложенную кристаллографическую ориентацию листов наноструктур с [110], лежащим в плоскости наноструктуры направлением И [001]. нормальным к ней. Общее число видимых атомных плоскостей составляет 11, что соответствует 3 плоскостям в слое CdSe и 2х4 плоскостям оболочки CdS.



Рис.67. (а) Изображение ПЭМВР в режимах светлого (а) и темного (б) поля торца плоского листа наноструктуры $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394, покрытого с каждой стороны 4 ML оболочки CdS. Желтые и красные линии ограничивают области CdSe и CdS соответственно. На вставке к (а): FFT преобразование области изображения наноструктуры. На (б) желтые стрелки показывают три атомных плоскости ядра CdSe.

Необходимо заметить, что на изображении рис.67 (б) в режиме темного поля заметен более светлый контраст для центральной области толщиной 3 атомных плоскости кадмия. Большая рассеивающая способность CdSe по сравнению с CdS позволяет идентифицировать центральную область с селенидом кадмия. Указанная совокупность фактов подтверждает предложенную толщину 2.5 ML для популяции CdSe394, что соответствует составу наноструктуры [Cd₃Se₂OA₂]∞.

Дальнейший анализ был проведен методом малоугловой рентгеновской дифракции. Был выполнен сравнительный анализ наноструктур [Cd₃E₂OA₂]_∞ атомно-тонких популяций CdSe394 и CdTe430 с лигандом олеиновой кислоты. Картины рентгеновской дифракции регистрировались в диапазоне углов 2Theta 1-10° для высушенных образцов указанных наноструктур. В обоих случаях на картинах малоугловой дифракции наблюдались выраженные периодические отражения, причем число таких отражений достигало 8, как

показано на рис.68, где приведены зависимости интенсивности сигнала от волнового вектора.



Рис.68. Периодические отражения в зависимости интенсивности от волнового вектора в картине малоугловой дифракции для наноструктур [Cd₃E₂OA₂]∞ атомно-тонких популяций CdSe394 и CdTe430 с лигандом олеиновой кислоты. Вертикальными штрихами обозначены положения максимумов периодических отражений. На вставке: зависимость длины волнового вектора от номера отражения.

Данное поведение должно быть соотнесено с образованием периодической структуры в упаковке наноструктур. В случае образца наноструктур CdTe430, плоские листы образовывали стопки при высушивании, как было показано на изображениях ПЭМ рис.63. В данных стопках периодичность отвечает слоям полупроводникового ядра наноструктур, разделенных зазорами органического лиганда олеиновой кислоты. В случае образца наноструктур CdSe394, листы образовывали свернутые структуры (изображение ПЭМ рис.62) и периодичность отвечает следованию слоев полупроводникового ядра, разделенных зазорами органического лиганда, В радиальном направлении свернутой структуры. Длина волнового вектора в зависимости от номера отражения идеально линеаризовалась, как показано на вставке к рис.68, что позволило рассчитать период данной периодической структуры

как обратную длину волнового вектора при аппроксимации длины к первому (ненаблюдаемому) отражению. Найдены периоды 4.33 и 4.42 нм, отвечающие образцам наноструктур CdTe430 и CdSe394. Близость периодов для идентичного используемого лиганда позволяет сделать заключение об одинаковой толщине ядра наноструктур. Наблюдаемое небольшое различие в 0.11 нм должно быть отнесено к разной морфологии наноструктур, по всей видимости сворачивание приводит к более рыхлой структуре слоя лиганда. В любом случае разница периодов меньше толшины одного монослоя, что позволяет с уверенностью говорить об одинаковом числе монослоев в ядре указанных популяций наноструктур. Считая толщину ядра в 2.5 ML, что дает величину 0.6 нм, получается толщина слоя лигандов, соответствующая удвоенной длине молекулы ОА, равной 3.7-3.8 нм. Это вполне согласуется с данными анализа методом ПЭМ и позволяет считать указанные оценки правомочными.

6.2.3. Кристаллографические особенности роста атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]∞.

Синтезированные наноструктуры $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ демонстрировали в изображениях ПЭМ двумерные листы с четкой огранкой. Для образцов $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ с n=3 (CdTe500) и 4 (CdTe556), показаных на рис.61, во всех случаях наблюдаются квадратные листы с четкой огранкой, которая по данным SAED (рис.63) соответствует кристаллографическим направлениям серии {220}, нормальным к стороне квадрата. Такая огранка соответствуют неполярным катион-анионным граням (110) структуры цинковой обманки.



Рис.69. ПЭМ изображения и соответствующие дифрактограммы SAED для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ на основе (а, б) популяции CdSe463 и (в, г) популяции CdSe394, покрытых в обоих случаях 4 монослоями оболочки CdS на каждой базальной плоскости. На врезке: схема огранки. Синии линии – торцевые грани семейства (110), красные линии – торцевые грани семейства (100).

Для образцов $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ огранка зависела от температуры роста. Поскольку листы атомно-тонких популяций данных наноструктур имели свернутую форму (рис. 62), для анализа огранки была увеличена толщина путем осаждения 4 монослоев оболочки CdS на каждой базальной плоскости для придания жесткости и получения плоских листов, как было описано в разделе 6.2.2. Для наноструктур популяции CdSe463, выращенных при температурах выше 220°C, наблюдались прямоугольные пластинки с отношением короткой и длинной сторон более 1:5, как показано на рис.69(а). Дифрактограмма SAED, снятая с единичной наноструктуры, имела точечный характер. Индицирование отражений (рис.69(б)) показало, что грани пластинки соответствуют направлениям [100] и [010], отвечающим высокоэнергетическим чисто катионным граням (100) структуры цинковой обманки. В тоже время для наноструктур популяции CdSe394, выращенных при температурах ниже 150°C, наблюдались квадратные листы, как показано на рис.69(в). Дифрактограмма SAED, снятая с единичной наноструктуры, также имела точечный характер, несмотря на протяженный размер порядка 200 нм. Индицирование отражений (рис.69(г)) показало, что грани листа направлениий {110}, соответствуют серии отвечающией низкоэнергетическим неполярным граням (110) структуры цинковой обманки.

Такое поведение отвечает формированию наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 при низких скоростях роста, приводящих к равновесной огранке низкоэнергетическими неполярными гранями (110), с чем согласуется также квадратная форма листа. Как было отмечено в разделе 6.1., при низкой температуре скорость роста замедляется блокирующим влиянием воды, присутствующей в ростовой среде. Повышение температуры выше 220-240°C, что требуется для получения популяции CdSe463, приводит к отгонке следов воды и медленный квазиравновесный рост сменяется быстрым ростом в кинетическом режиме. Это приводит к удлинению наноструктур вдоль направления [100], приводящем к прямоугольной форме, и смене огранки на высокоэнергетические чисто катионные грани (100).

Рост в направлении [001] остается полностью заблокированным во всех режимах в присутствии свободного ацетата кадмия. Этот момент является ключевым для формирования двумерных наноструктур. Блокирование связано с хемосорбцией ацетат-группы на чисто кадмиевых гранях (001) в результате прочного связывания карбоксилат-иона и катионов кадмия. Такое поведение соответствует механизму роста нанопластинок халькогенидов камия, предложенному в работе [348]. Неэквивалентность энергии образования зародышей на плоской базальной (001) грани и атомно-узких (100) и (010) гранях и, соответственно высокий барьер нуклеации на покрытой

ацетат-группами базальной (001) грани приводит к анизотропному росту торцевых граней и формированию двумерных наноструктур. Моделирование, проведенное в цитируемой работе, показало двумерный рост в диапазоне 2.5-8.5 торцов нанопластинок монослоев. Рост толщин является чувствительным к состоянию базальных (001) граней, определяемым адсорбцией примесей в ростовом растворе. Например, как показано в настоящей работе, присутствие воды блокирует рост, стабилизируя атомнотонкую популяцию 2.5 ML, в тоже время по данным работы [349] изменение энергии граней в присутствии хлорид-ионов приводит к увеличению толщины в результате растворения краев нанопластинок.

6.3. Оптические свойства атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]_∞.

Оптические свойства атомно-тонких наноструктур были изучны методами спектроскопии поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции. Основной особенностью оптических спектров являлась рекордно малая ширина полос и дискретный сдвиг полос при переходе к следующим более толстым популяциям. Все изученные наноструктуры халькогенидов кадмия демонстрировали интенсивные и выраженные полосы экситонных переходов как в видимой, так и в ультрафиолетовой спектральных областях.

6.3.1. Оптические свойства атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]∞ на основе индивидуальных халькогенидов кадмия.

Типичные спектры поглощения атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ на основе CdTe, CdSe и CdS показаны на рис. 70(а). Приведены спектры поглощения популяций CdTe500, CdSe463 и CdS380. В видимой области проявляются две выраженные узкие (ширина порядка 6-10 нм) полосы поглощения, четко разнесенные для наноструктур на основе CdTe и CdSe и практически не разрешенные для наноструктур на основе CdS. Эти полосы соответствуют переходам из подзон валентных легких и тяжелых дырок в зону проводимости и обозначены как $E_0(lh-e)$ и $E_0(hh-e)$ соответственно.

Спектральное положение этих полос согласуется с литературными данными [223, 224, 236]. Необходимо обратить внимание, что для наноструктур на основе CdSe также присутствует слабо выраженная полоса $E_0(so-e)$ на длине волны 398 нм, отвечающая переходу из подзоны спин-отщепленной дырки в зону проводимости [226], однако в спектрах поглощения проявляющаяся только у наноструктур селенида кадмия.



Рис.70. (а) Типичные спектры поглощения наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ на основе популяций CdTe500, CdS380 и CdSe463. Для сравнения спектры поглощения олеата кадмия и олеиновой кислоты показаны итриховыми линиями. 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 Г зоны Бриллюэна в массивных образцах и в точках X и Г зоны Бриллюэна для 2D наноструктур. (б) Спектр люминесценции образца наноструктур популяции CdTe500 с минорной примесью популяций CdTe556 и CdTe598. На вставке: увеличенный участок полосы люминесценции 502 нм. Красная линия – аппроксимация профилем Лоренца.

На рис. 70(б) показан спектр люминесценции наноструктур популяции CdTe500. Спектральное положение максимума люминесценции 502 нм нижнего по энергии экситонного уровня практически совпадает с максимумом в спектре поглощения с минимальным стоксовым сдвигом 2 нм, что принципиально меньше наблюдаемого для сферических наночастиц. Ширина полосы люминсеценции составляет 6 нм и ее профиль хорошо описывается фунцией Лоренца, как показано на вставке. Также присутствуют минорные полосы, центрированные на 556 и 598 нм, которые соответствуют примеси популяций CdTe556 и CdTe598, а также слабая широкая полоса в красной области, отвечающая люминесценции поверхностных ловушек. Одновременно в спектрах поглощения в УФ-области (200-400 нм) были обнаружены неожиданно немонотонные спектры с ярко выраженными и интенсивными полосами поглощения, в отличие от бесструктурных в данной области спектров поглощения, характерных для сферических наночастиц халькогенидов кадмия. Наблюдаемая тонкая структура была различной для наноструктур представителей халькогенидов кадмия. Для разных наноструктур на основе CdTe можно выделить три полосы поглощения, обозначенные как E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и E_2 шириной 50–70 нм. Эти полосы шире, чем полосы E₀(lh-e) и E₀(hh-e), ширина которых составляет 6-8 и 15-20 нм соответственно. Следует отметить, что форма данных полос близка к профилю Лоренца, что свидетельствует об отсутствии неоднородного уширения. УФспектры поглощения наноструктур на основе CdSe и CdS демонстрируют аналогичное поведение. Для наноструктур на основе популяции CdSe463 наблюдался один максимум, тогда как для наноструктур на основе популяции CdS380 были зарегистрированы два максимума.

Спектральное положение обнаруженных полос тонкой структуры в УФобласти оказалось чувствительным к толщине наноструктур. Влияние толщины иллюстрирует рис. 71(а), на котором приведены спектры поглощения наноструктур на основе популяций CdTe разной толщины. Серии экситонных переходов E_0 при увеличении толщины сдвигаются в красную область. Непосредственно после данной серии экситонных переходов в спектрах поглощения наблюдается полочка, особенно заметная у тонких популяций, отвечающая постоянной величине поглощения от энергии. Такое поведение соотвестствует двумерной экситонной подсистеме с постоянной плотностью состояний в зависимости от энергии. В УФ-области для всех популяций наблюдаются идентичная тонкая структура - три полосы поглощения, которые смещались в область более длинных волн с увеличением

толщины. Наличие трех полос четко видно при разложение УФ участка спектра на лоренцевские компоненты, как показано на вставке к рис. 71(а).



Puc.71. (a)Спектры поглощения (сплошные линии) и возбуждения фотолюминесценции (штриховые линии) наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ 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 смешены вдоль оси поглошения. На вставке представлен спектр поглощения наноструктур на основе популяции CdTe550. Показана аппроксимация тонкой структуры УФ поглощения тремя полосами профилями Лоренца. (б) Спектры поглощения u возбуждения С фотолюминесценции наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ на основе популяций CdSe разной толщины. Спектральные положения экситонных полос указаны стрелками. На вставке: спектры поглощения наноструктур на основе популяций CdSe396 и CdSe463 большой площади и популяций CdSe512 и CdSe550 малой плошади.

Данная тонкая структура УФ полос поглощения подтверждается анализом методом спектроскопии возбуждения фотолюминесценции. Спектр возбуждения фотолюминесценции для наноструктур на основе популяции

CdTe550, показанный пунктирной линией на рис. 71(а), четко демонстрирует особенности тонкой структуры, хорошо совпадающие с таковыми в спектре поглощения. Необходимо заметить, что в районе 430 нм в спектре возбуждения данной популяции наблюдается особенность, которая может быть интерпретирована как поглощение перехода E_0 (so-e), не наблюдаемого напрямую в спектре поглощения. Спектры возбуждения фотолюминесценции и зависящие от толщины спектры поглощения исключают возможную интерпретацию УФ-полос поглощения как следов свободной олеиновой кислоты и олеата кадмия, спектры поглощения которых для сравнения показаны на рис. 70.

В случае наноструктур на основе CdSe ярко выраженный размерный эффект наблюдается для популяций CdSe396 и CdSe463, спектры поглощения которых показаны на рис.71(б). Единственная УФ-полоса наноструктур на основе CdSe смещается в сторону более высоких энергий с уменьшением толщины. Спектры возбуждения фотолюминсеценции также имеют ярко выраженный максимум в УФ-области, который совпадает с полосами обоих образцах. Дополнительные 392 поглощения В полосы HM (наноструктуры CdSe463) и 319 нм (CdSe396), наблюдаемые в спектрах возбуждения фотолюминесценции, можно отнести к переходам E₀(so-e).

В тоже время рассмотренные выше особенности УФ поглощения атомнотонких популяций наноструктур искажались при переходе к более толстым популяциям CdSe512 и CdSe550. Сравнивая данные популяции между собой, в первую очередь различия кроме толщины касаются существенно меньших латеральных размеров для популяций CdSe512 и CdSe550 (рис.15 (а, б)). УФ полосы поглощения данных "толстых" популяций лежат при более высоких энергиях по сравнению с их ожидаемыми положениями из сравнения между собой всей серии наноструктур (вставка к рис. 71(б)). Такое поведение может быть результатом значительно меньшего латерального размера этих наноструктур, причем латеральные размеры сравнимы с боровским радиусом экситона в CdSe (7 нм). Это приводит как к дополнительному латеральному

конфайнменту, так и нарушает двумерное поведение экситонов. Чтобы получить дополнительную информацию о происхождении УФ-полос, был выполнен обмен лигандов нативной олеиновой кислоты с тиогликолевой кислотой для синтеза образца CdSe463TGA. Покрытие тиогликолевой кислотой должно было увеличить толщину наноструктуры на один монослой результате образования сульфидного слоя (более подробно будет рассмотрено в разделе 7), одновременно сохранив протяженные латеральные размеры. Для данной наноструктуры CdSe463TGA сохраняется единственная УФ-полоса, но происходит закономерный сдвиг в сторону большей длины волны (рис.71 (б)) из-за увеличения толщины наноструктуры.

Полосы E₀(lh-e), E₀(hh-e) и E₀(so-e) в видимой области могут быть отнесены к серии экситонов Е₀ в точке Г зоны Бриллюэна и соответствуют краю фундаментального поглощения. В УФ-области поведение полос поглощения иное. Во всех случаях тонкая структура УФ поглощения наноструктур по расщеплению может быть соотнесена с таковой в объемных кристаллах халькогенидов кадмия [22, 23, 24]. Три полосы, наблюдаемые для наноструктур на основе CdTe в УФ-области, могут быть соотнесены с переходами $E_{1}^{0}, E_{1}^{0}+\Delta_{1}^{0}$ и E_{2}^{0} , обнаруженными в объемных кристаллах CdTe [22]. Единственная УФ-полоса, наблюдаемая для наноструктур CdSe, может быть соотнесена с переходами E_1 и $E_1+\Delta_1$ в объемном материале, однако перекрывающимися между собой в результате более слабой спин-орбитальной связи по сравнению с CdTe. Это согласуется с оптическими спектрами в УФобласти объемного CdSe модификации цинковой обманкой, в которых наблюдались ярко выраженный максимум перехода E_1 и плечо перехода $E_1+\Delta_1$ [23, 350]. Две УФ-полосы, наблюдаемые для наноструктур на основе CdS, согласуются с двумя максимумами, наблюдаемыми для монокристаллов CdS [24].

Во всех изученных наноструктур халькогенидов кадмия УФ-полосы смещены в сторону более коротких волн по сравнению с данными для объемных кристаллов. Для анализа на рис. 72 построена зависимость энергии

 E_i всех 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.



Рис.72. 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, предсказанные многозонной моделью эффективной массы.

Вклад экситонных переходов в Г-точке (серия экситонов E_0) анализировался в рамках многозонной модели эффективной массы. В этой модели дисперсия объемной зоны характеризуется параметрами зоны k · p, которые включают в себя энергию объемной запрещенной зоны Eg, энергию Кейна Ep, спин-орбитальное расщепление валентной зоны Δ , вклад удаленной зоны в электрон эффективная масса α и параметры Латтинжера валентной зоны γ 1 и γ 2, данные параметры взяты из [224, 16].

Эффективные массы электрона (m_e) , тяжелой дырки (m_{hh}) и легкой дырки (m_{lh}) описаны, соответственно, как

$$m_e = m_0 / \left\{ 1 + \alpha + \left(\frac{E_p}{3}\right) \left[\frac{1}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta} \right] \right\},\tag{20}$$

 $m_{hh} = m_0/(\gamma_1 - 2\gamma_2),$

(21)

$$m_{lh} = m_0 / (\gamma_1 + 2\gamma_2 + \frac{2E_p}{3E_g}).$$
(22)

Приближение эффективной массы применялось в предположении бесконечной высоты потенциального барьера. В многозонной модели энергии E_e , E_{hh} и E_{lh} рассчитывались согласно процедуре [224]. Мы предположили, что волновой вектор в плоскости $k_{\parallel} = 0$ и компонента волнового вектора вне плоскости $k_{\perp} = N\pi/d$, где N – главное квантовое число, a d - толщина наноструктуры. Энергия экситонного перехода hh(lh) - е задавалась как:

$$E_{hh(lh)-e} = E_g + E_e + E_{hh(lh)} - E_b$$
(23)

где E_b - энергия связи экситона. Предполагая, что NPL имеет идеальную 2Dструктуру, E_b было оценено как $E_b = 4 \cdot E_b$ (объемный), где E_b (объемный) энергия связи экситона в объемном кристалле:

$$E_b(bulk) = \frac{\mu_{hh(lh)}e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2}$$
(24)

Здесь ε - диэлектрическая проницаемость, μ - приведенная масса экситона, рассчитанная для hh и lh в соответствии с:

$$1/\mu_{hh(lh)} = 1/m_e + 1/m_{hh(lh)}$$
(25)

Рассчитанные энергии экситонов для наноструктур CdTe показаны на рис. 72 штриховыми зелеными линиями, что показывает хорошее совпадение рассчитанных энергий экситонов серии E₀ с экспериментальными данными.

Гипотеза о связи наблюдаемой тонкой структуры УФ поглощения с оптическими переходами E_1^0 , $E_1^{0}+\Delta_1^0$ и E_2^0 на границе зоны Бриллюэна требует детального анализа. 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 (рис.73 (а)): 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 и перпендикулярной ей поляризации света (красные и черные пунктирные линии соответственно), а также спектр поглощения, усредненный по поляризациям (сплошная черная линия) показаны на рис. 73(б).



Рис.73. (а) Трехмерная зона Бриллюэна для структуры цинковой обманки и ее двумерная проекция. (б) Сравнение экспериментального (серая сплошная линия) и модельного (черная сплошная линия) спектров поглощения для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe463. Пунктирные линии модельные спектра поглощения света с параллельной (красная) и перпендикулярной поляризацией относительно плоскости наноструктуры. модельный поглощения Точечная линия _ спектр для объемного монокристалла CdSe. На вставке: Двумерная проекция зоны Бриллюэна. Закрашенные области соответствуют области усреднения для расчета парциальных вкладов в модельный спектр поглощения.

Усредненный модельный спектр поглощения атомно-тонкой наноструктуры достаточно близок к экспериментальному спектру, в тоже время отличается от модельного спектра для объемного монокристалла CdSe Наблюдается (точечная линия). локальные максимумы, отвечающие переходам Е₁ и Е₂. Более детальное соответствие показывает расчет парциальных вкладов в модельный спектр от разных точек двумерной зоны Бриллюэна. Это показано на графике областями парциальных вкладов Г, Х и M, отвечающим области закрашенными цветом, зоны Бриллюэна, используемой для интегрирования, что заштрихованно соответствующим цветом на вставке. Очевидно, что основные вклады в полосы E₁ и E₂ вносят соответственно X и M точки зоны Бриллюэна, а не точка Г. Это объясняет более слабые спектральные сдвиги, зависящие от толщины наноструктуры, наблюдаемые для этих переходов.

Согласие модельных и экспериментальных спектров в области Е₁ хорошее. Положение полосы Е2 находится за пределами экспериментально доступного диапазона Экситонные особенности длин волн. В низкоэнергетической Е₀-части спектра не воспроизводятся, так как в данных расчетах экситонные эффекты не учитывались, тем не менее энергетическое положение эксистонных переходов серии Е₀ действительно соответствует области модельного спектра, отвечающего парциальным вкладам от окрестности точки Г зоны Бриллюэна. Следует отметить, что появление отчетливых экситонных максимумов Е1 и Е2 в спектрах поглощения атомнотонких наноструктур связано с особенностями их двумерной электронной приводящей ступенчатой плотности состояний структуры, К ИЛИ сингулярностям Ван Хова [351].

6.3.2. Оптические свойства гибридных атомно-тонких наноструктур твердого раствора [Cd4{S_xSe_(1-x)}₃OA₂]∞.

Оптические свойства атомно-тонких наноструктур $[Cd_4 \{S_x Se_{(1-x)}\}_3 OA_2]_{\infty}$ твердого раствора в системе CdS-CdSe имеют особенности, обусловленные двумерной электронной структурой И комплиментарные выше свойствам оптическим наноструктур рассмотренным на основе индивидуальных халькогенидов кадмия. Типичные спектры поглощения характеризовались экситонными переходами в диапазоне длин волн 350-500 нм и высокоэнергетическими переходами на границе зоны Бриллюэна в диапазоне 210-300 нм, как показано на рис. 74(a, b).



Рис. 74. Оптические свойства наноструктур $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$ твердого раствора $0 \le x \le 1$ в системе CdS-CdSe. Области спектров поглощения в УФ и видимой областях для всех образцов, показывающих (а) экситонное поглощение и (б) высокоэнергетические переходы. Эти области выделены на соответствующих вставках. которые включают полные спектры поглощения образца состава x=0.57. (в) Спектры фотолюминесценции всех образиов в диапазоне длин волн 410-480 нм. На всех трех графиках показан непрерывный сдвиг энергии оптических полос с изменением отношенияя S/(S+Se). (д) Зависимости энергии поглощения и фотолюминесценции от содержания серы, включая теоретические оценки поглощения (пунктирная линия). Увеличение количества серы вызывает синий сдвиг экситонных переходов в оптических спектрах. На вставке к (д) показана фотография образцов в УФ-свете.

Экситонное поглощение каждого образца, показанного на рис.74(а), имеет две полосы, отвечающих тяжелым (hh-e) и легким (lh-e) дыркам аналогично спектрам поглощения наноструктур на основе индивидуальных халькогенидов. Наноструктуры $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$ на основе твердого раствора демонстрируют непрерывный сдвиг экситонных линий в синию спектральную область от 461 нм (CdSe) до 377 нм (CdS), вызванный ростом ширины запрещенной зоны с увеличением содержания серы, показанного как

величина S/(S + Se). Можно наблюдать постепенное уширение экситонных линий и непрерывное уменьшение энергетической щели между переходами hh-е и lh-е с увеличением S/(S + Se). Начиная с образца состава x=0.57 пара экситонных переходов hh-е и lh-е больше не разрешается в спектрах, что характерно для наноструктур CdS.

Экспериментальная зависимость энергии экситонного поглощения hh-е от состава (рис. 74(д), черные квадратные точки) сравнена с теоретическими расчетами (рис. 74(д), пунктирная линия) на основе многозонной модели эффективной массы, ранее использовавшейся Итуррией и др. [224] для нанопластинок CdSe, CdS и CdTe разной толщины. Проведенные расчеты аналогичны рассмотренным в разделе 6.3.1. для наноструктур CdSe и CdTe. За исключением E_g , параметры для твердого раствора были приняты как линейная интерполяция соответствующих значений для индивидуальных CdS и CdSe и CdSe и Bзяты из [224, 16].

Зависящий от состава параметр ширины запрещенной зоны объемного полупроводника E_g для твердого раствора CdS_xSe_{1-x} с учетом нелинейности принимался равным [352]:

$$E_g(CdS_xSe_{1-x}) = xE_g(CdS) + (1-x)E_g(CdSe) - bx(1-x),$$
(26)

где параметр нелинейности b = 0.3 eV, $E_g(CdS) = 2.40$ eV, and $E_g(CdSe) = 1.66$ eV. Очень хорошее согласие между результатами расчета И экспериментальными данными подтверждает, ЧТО синтезированные наноструктуры представляют собой атомно-тонкие квантовые ямы. Результирующая зависимость энергии экситонного поглощения для данных наноструктур твердого раствора от состава очень похожа на такую же зависимость для объемного твердого раствора CdS_xSe_{1-x} [16], но имеет более высокую энергию переходов из-за размерных эффектов.

Высокоэнергетические оптические переходы в УФ-области спектра поглощения, которые, как было показано выше, отвечают переходам на границе зоны Бриллюэна $E_1/E_1+\Delta_1$ также демонстрируют непрерывный синий сдвиг с увеличением S/(S + Se) (рис. 74(б)). Такое поведение вполне

согласуется с ожидаемым изменением энергии перехода в точке X как линейной интерполяции энергий соответствующих переходов в наноструктурах на основе CdS и CdSe при образовании твердого раствора.

Спектры фотолюминесценции (рис. 74(в)) подтверждают влияние состава на энергию фотолюминесценции наноструктур, аналогично поведению спектров поглощения. Для наноструктур твердого раствора наблюдается монотонный синий сдвиг полос фотолюминесценции с увеличением S/(S + Se). Образцы наноструктур [Cd₄{S_xSe_(1-x)}₃OA₂]_∞ твердого раствора имеют значимую экситонную фотолюминесценцию, варьируемую при изменении состава (фотография 74(r)), на вставке к рис. но помимо экситонной фотолюминесценции образцах почти BO всех полосы также есть люминесценции поверхностных ловушек, которые также вносят вклад в изменение цвета растворов наноструктур при возбуждении УФ-светом. Этот недостаток можно значительно уменьшить за счет дополнительного нагрева нанопластинок в ODE с небольшим количеством олеиновой кислоты при 200 °С, при этом квантовый выход экситонной фотолюминесценции наноструктур различного состава колеблется в пределах 2-8%.

Зависимость энергии экситонных переходов hh-е из спектров поглощения от состава (черные квадратные точки) и энергии фотолюминесценции (красные круглые точки) показывают появление и последующий рост стоксова сдвига с увеличением S/(S + Se) в наноструктурах (рис. 74(г)). При содержании серы менее 40 ат.% наблюдается небольшой стоксов сдвиг около 2-3 нм, сопоставимый с таковым для образцов на основе индивидуальных CdSe [224] и CdS [235]. В то же время дальейшее увеличение содержания серы приводит к заметному стоксову сдвигу. Одновременно наблюдается уширение спектральных полос поглощения и люминесценции (рис. 74(а, в)).

Такое немонотонное поведение оптических свойств, начиная с содержания серы порядка 40 ат.%, может быть приписано появлению локальных флуктуаций состава (ЛФС) в твердом растворе, составляющем наноструктуру. Эффект ЛФС ранее описан в литературе для бинарных и тройных твердых

растворов и сплавов [354-356]. Считается, что локальные флуктуации состава могут возникать из-за несоответствия параметров решетки или различия кристаллических структур. В случае обсуждаемых здесь наноструктур механизм появления ЛФС скорее может быть приписан особенностям формирования. Согласно литературным данным, обсуждаемые механизмы роста 2D-нанопластинок в той или иной мере рассматривают вклад в их образование нанокластеров магического размера (CdSe)_n и (CdS)_n [216]. Тогда образование наноструктур твердого раствора должно вовлекать одновременной участие нанокластеров (CdSe)_n и (CdS)_n, приводящие к Л Φ C с характерным размером порядка размера нанокластера <2 нм [357, 358]. Такой размер ЛФС сопоставим с пределом разрешения используемого в настоящей ограничивает работе метода картирования элементного состава, ЧТО возможность прямых доказательств.



Рис. 75. (а) Схема фотолюминесценции в наноструктурах $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$ твердого раствора в системе CdS-CdSe в присутствии локальных флуктуаций состава. (б) Модификация энергетической диаграммы, вызванная формированием локальных флуктуаций. Области ЛФС состава по халькогену S_ySe_{1-y} , y < x, имеющие меньшую энергию перехода hh-e, распределены внутри наноструктуры состава S_xSe_{1-x} с большей энергией перехода hh-e. Генерация экситонов происходит в областях S_xSe_{1-x} , в то время как процесс рекомбинации происходит в ЛФС S_ySe_{1-y} , что вызывает уменьшение энергии излучения.

В тоже время наблюдения эффекта ЛФС в оптике достаточно явны. Области, обогащенные селеном, скорее всего, выступают как зоны для процесса рекомбинации экситонов (Рис. 75(а)). Это приводит к пространственному

разделению процессов поглощения и излучения: поглощение происходит в областях состава по халькогену S_xSe_{1-x} , обогащенных серой, в то время как излучение происходит преимущественно в областях ЛФС с меньшей шириной запрещенной зоны и обогащенных селеном, имеющих состав S_ySe_{1-y} , где y<x. Это приводит к увеличению стоксова сдвига (Рис. 75(б)). Другой причиной, которая может объяснить уширение экситонных линий, является усиление экситон-фононного взаимодействия с увеличением содержания серы, на что указывалось в литературе [250].

Более глубокий анализ поведения оптических свойств при изменении был сделан температурно-зависимой состава наноструктур методом люминесценции. Ha рис. 76(a) показаны характерные спектры фотолюминесценции при различных температурах в диапазоне 10–290 К на примере образца наноструктур состава x=0.57. Понижение температуры приводит к значительному увеличению интенсивности фотолюминесценции и синему сдвигу спектрального положения полосы, что характерно для полупроводников.

Полученная в результате температурная зависимость энергии фотолюминесценции была проанализирована с помощью аппроксимации Бозе-Эйнштейна, дающей зависимость энергии запрещенной зоны от температуры:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{2\alpha_B}{\exp\left(\frac{\theta_B}{T}\right) - 1},$$
(27)

где α_B – коэффициент экситон-фононного взаимодействия, θ_B – средняя фононная температура, E_0 – энергия запрещенной зоны при 0 К. Данные параметры были определены из аппроксимации температурной зависимости соотношением (5), суммированы в табл. 12 и показаны графически на рис. 76 (б, в) в зависимости от состава наноструктур.

Согласно литературным данным, зависимости от состава двух параметров $(\alpha_B \ \ \theta_B)$, связанных с электрон-фононным взаимодействием, должны

постепенно увеличиваться с ростом S/(S + Se). Это можно объяснить тем, что температура Дебая (θ_D), которая связана с θ_B соотношением [359]:

$$\theta_D = \frac{4}{3} \theta_B \tag{29}$$

что в случае объемных полупроводников для CdS (219K) больше, чем для CdSe (181K) [360]. Электрон-фононное взаимодействие также возрастает с увеличением содержания серы [250]. Однако средняя фононная температура θ_B и коэффициент электрон-фононного взаимодействия α_B имеют максимум в зависимости от состава. Такое поведение может быть связано с ЛФС, которые уменьшают среднюю температуру фононов и силу электрон-фононного взаимодействия из-за появления обогащенных селеном ЛФС с меньшими параметрами α_B и θ_B . Величина FWHM_{PL} показывает сверхлинейный рост, c электрон-фононным взаимодействием. Последний коррелируя аппроксимационный параметр - ширина запрещенной зоны при ОК (Е₀) линейно увеличивается с увеличением содержания серы S/(S + Se), подтверждая образования твердого раствора.

Таблица 12. Оптические измеренные, расчетные и подгоночные параметры по данным спектроскопии при комнатной температуре и температурнозависимой фотолюминесценции. E_{PL} – энергия полосы люминесценции при комнатной температуре; FWHM_{PL} – ширина на полувысоте полос люминесценции; E_{hh-e} – энергия полосы hh-е в спектрах поглощения; E_0 – ширина запрещенной зоны при 0K; **а**_B коэффиент электрон-фононного взаимодействия; Θ_B – средняя фононная температура.

Образец	E _{PL} (3B)	FWHM _{PL} (мэВ)	$E_{e-hh}(\Im B)$	Е ₀ (эВ)	α _B (мэВ)	$\Theta_{\mathrm{B}}\left(\mathrm{K}\right)$
CdSe	2.67	48	2.68	2.75 ± 0.01	29 ± 13	201 ± 66
CdS _{0.29} Se _{0.71}	2.69	58	2.71	2.83 ± 0.02	82 ± 26	347 ± 63
CdS _{0.37} Se _{0.63}	2.71	69	2.73	2.89 ± 0.04	120 ± 40	449 ± 73
CdS _{0.57} Se _{0.43}	2.78	103	2.85	2.92 ± 0.01	62 ± 14	279 ± 41
CdS _{0.69} Se _{0.31}	2.80	139	2.96	2.95 ± 0.01	39 ± 13	183 ± 48
CdS _{0.72} Se _{0.28}	2.81	161	2.99	2.95 ± 0.01	44 ± 18	183 ± 58
CdS	—	_	3.19	-	-	—



Рис. 76. (а) Температурная зависимость фотолюминесценции наноструктур $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$ твердого раствора в системе CdS-CdSe для образца состава x=0.57. Спектры фотолюминесценции показаны от минимальной температуры 10К до 290К с шагом 20К. На вставке (а) показана аппроксимация температурной зависимости энергии фотолюминесценции функцией Бозе-Эйнштейна. (б, в) Параметры аппроксимации α_B , θ_B , E_0) и ширина линий фотолюминесценции (FWHM_{PL}) в зависимости от состава наноструктур S/(S + Se).

6.4. Заключительные замечания по разделу.

Атомно-тонкие наноструктуры $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ с n=2, 3 и 4, рассмотренные в настоящем разделе, получены методом коллоидного синтеза в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота за счет контроля баланса свободного ацетата кадмия в ростовой системе, что блокировало рост базальных граней [001]. Двумерный рост удалось достичь при низкой относительно стехиометрической концентраций олеиновой кислоты [Cd]:[OA]=2:1 и низкой концентрации прекурсора халькогена [Cd]:[E]=5:1 в диапазоне температур 120-250 °C. Таким образом, соотношение прекурсоров в коллоидном синтезе имеет принципиальное влияние на тип целевого продукта: избыток свободного приводит формированию ацетата кадмия К двумерных наноструктур. Основными операционными параметрами, определяющими толщину наноструктур, являлись температура и время роста – уменьшение

толщины было достигнуто за счет понижения температуры. Одновременно для наноструктур на основе CdSe показано, что самая тонкая популяция с n=2 может быть получена в присутствии следов воды, что блокировало рост в [001], направлении промотируя формирование поперечном данной популяции. Получены наноструктуры с прецизионно заданной толщиной в диапазоне 0.6-1.5 нм и латеральными размерами до 700 нм с сохранением заданной толщины путем роста на затравочных наноструктурах в условиях низкого пересыщения. Использование бинарного прекурсора халькогенов, содержащего одновременно серу и селен, позволило получить атомно-тонких наноструктуры твердого раствора в системе CdS-CdSe, отвечающие составу $[Cd_4{S_xSe_{(1-x)}}_{3}OA_2]_{\infty}$. Комплексом методов установлено, что состав атомнотонких наноструктур соответствует предложенным формулам.

Кристаллическая структура полученных наноструктур соответствовала тетрагонально-искаженной обманки. Двумерный цинковой характер наноструктур и высокая анизотропия, достигающая 1500, приводила к существенной модификации картин рентгеновской дифракции с сериями узких (110), (200), (220) и (400) отражений, отвечающих плоскости листа и широких (111), (222), (331) и (422) отражений, отвечающих нормальному к Достаточно листу направлению. совершенная В плоскости листа кристаллическая структура приводила к точечному характеру электронной дифракции, указываещему на монокристальный характер наноструктур. Также совершенная структура приводила К выраженной огранке Показано, что присутствие воды меняет наноструктур. направление латерального роста наноструктур с анизотропного [100] на равномерный вдоль направлений [100] и [010], приводя к изменению огранки нанолистов с {100} на {110}.

Анализ оптических свойств атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ показал рекордно узкие и интенсивные экситонные полосы переходов e-hh, e-lh и e-so, положение которых строго определялось толщиной наноструктур, позволяя с учетом атомно-прецизионной толщины задавать спектральное

положение полос точностью до 1 нм. Помимо экситонных полос обнаружена тонкая структура спектров в УФ-области. Данные высокоэнергетические полосы, проявляющие размерный эффект, связаны с экситонными переходами $E_1, E_1 + \Delta_1$ и E_2 , происходящими в точках X и M двумерной зоны Бриллюэна наноструктур, соответствующих точкам L и X зоны Бриллюэна массивных Такое поведение является общим для всех атомно-тонких кристаллов. наноструктур на основе халькогенидов кадмия и контрастирует с поведением сферических квантовых точек. Данная интерпретация подтверждена моделированием спектров из первых принципов. В то же время серия переходов e-hh, e-lh и e-so в точке Г хорошо описывается многозонной моделью эффективной массы.

Анализ оптических свойств наноструктур $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$ твердого раствора в системе CdS-CdSe, показал монотонный сдвиг спектрального положения полос люминесценции и поглощения в зависимости от состава, что вполне соответствует изменению ширины запрещенной зоны при образовании твердого раствора. В то же время обнаружено немонотонное поведение ряда оптических параметров (сильное увеличение стоксова сдвига и прохождение через максимум средней фононной температуры и коэффициента электронфононного взаимодействия), что проявляется примерно при 40% содержания серы в твердом растворе. Эти особенности можно объяснить появлением локальных флуктуаций состава – областей с повышенным содержанием и эмиссии фотонов, а также к разной энергии переходов в этих зонах.

7. Обмен лигандов и эффект спонтанного сворачивания атомнотонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]∞ на основе теллурида и селенида кадмия.⁶

В настоящем разделе рассмотрен коллоидный синтез, кристаллическая структура и оптические свойства гибридных атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, где E = Se или Te, а L - различные тиолаты, производные гексадекантиола HDT, тиогликолевой кислоты TGA и *N*-ацетил-*L*- или -*D*- цистеина AcCys и n = 2-4. Данные наноструктуры содержат существенную долю органического лиганда, влияющего на их морфологические, структурные и оптические свойства, что позволяет называть их гибридными.

Основными задачами раздела были разработка методов обмена нативного лиганда олеат-иона на вышеперечисленные тиолатные лиганды. Приведены результаты анализа состава, особенностей кристаллической структуры и оптических свойств наноструктур, вызванных заменой лигандов. Описан вызваный обменом лигандов эффект спонтанного сворачивания. Представлены свойства хиральных наноструктур [Cd_{n+1}Se_n(*L*-AcCys)₂]_∞.

7.1. Особенности обмена лигандов в атомно-тонких наноструктурах [Cd_{n+1}Se_nL₂]∞ и [Cd_{n+1}Te_nL₂]∞.

Обмен лигандов в наноструктурах [Cd_{n+1}Se_nOA₂]∞ и [Cd_{n+1}Te_nOA₂]∞ проходил на полностью кадмиевых базальных плоскостях (001), покрытых нативными олеат-ионами, являющимися лигандами Х-типа. Более прочное связывание тиолата с поверхностными атомами кадмия позволило осуществить количественный обмен олеат-иона на лиганды Х-типа, содержащие тиолатную группу. Реакция обмена следовала следующему уравнению:

⁶ При подготовке данного раздела использованы статьи автора [326-342].

$$Cd_{n+1}E_n (RCOO)_2 + 2 R'SH \rightarrow Cd_{n+1}E_n(S-R')_2 + 2 RCOOH$$
(29)

где R – углеводородная цепь олеиновой кислоты и R' – тиолатная форма молекул HDT, TGA или AcCys, n – число монослоев наноструктуры, E - Se или Te.

В зависимости от типа используемой молекулы внешние стороны наноструктуры были покрыты длинноцепочечными углеводородными цепями в случае HDT, либо содержали карбоксильную группу в случае TGA и AcCys. Это приводило к тому, что получаемые наноструктуры были гидрофобными в случае HDT и гидрофильными в случае TGA и AcCys.



Рис. 77. (а) Эволюция спектров поглощения наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdTe430 при обмене нативных олеат-групп на тиолат группы. Пунктирными линиями показано спектральное положение e-hh перехода в исходных наноструктурах и после обмена. На вставке: фотография исходного образца CdTe430 и образца после обмена лигандов CdTe430HDT. (б) Схематичное представление последовательного обмена карбоксильной группы на тиолатную на поверхности наноструктур.

В зависимости от гидрофильности/гидрофобности получаемой наноструктуры синтез проводился в различных средах. В случае HDT обмен лигендов проводился в неполярном растворителе гексане, поскольку как исходные, так и получаемые наноструктуры были гидрофобны. Реакция проходила при комнатной температуре при 10-кратном избытке HDT относительно наноструктур по уравнению (6) при концентрации наноструктур в гексане 2-5 масс.%. Мониторинг прохождения реакции обмена осуществлялся методом спектроскопии поглощения по спектральному сдвигу нижнего по энергии перехода e-hh. Типичная эволюция спектров поглощения с течением времени на примере наноструктур [Cd_{n+1}Te_nOA₂]∞ популяции CdTe430 при обмене лигандов с HDT показана на рис. 77(а).

Как можно видеть, обмен лигандов приводит с сдвигу полосы e-hh в красную область и ее уширению. Типичное время полного прохождения обмена (выход спектрального положения полосы e-hh на постоянную величину) при комнатной температуре составило порядка 10-12 дней. Можно отметить сохранение на начальном этапе обмена узкой полосы на 430 нм, отвечающей исходным наноструктурам с ОА лигандом, наряду с широкой полосой, отвечающей частично обмененным наноструктурам. Это предполагает сохранение областей на поверхности наноструктуры, покрытых только ОА лигандом (рис. 77(б)). Непрерывный спектральный сдвиг широкой обмененных частично наноструктур говорит дальнейшем полосы 0 статистическом характере обмена лигандов, образующих на поверхности слой со смешанным карбоксилат-тиолатным составом. Батохромный сдвиг полос поглощения приводил к более яркому окрашиванию дисперсий наноструктур с тиолатным лигандом, как показано на вставке к рис. 77(а) для наноструктур на основе популяции CdTe430 до и после обмена лиганда ОА на HDT.

Полнота обмена лигандов подтверждена анализом состава лигандов на поверхности наноструктур методом FTIR. Типичные спектры FTIR на примере наноструктур на основе популяции CdTe430 до и после обмена OA на HDT показаны на рис. 78. По мере замены лиганда OA на HDT колебательные полосы на 1535 и 1410 см⁻¹, отвечающие отрицательно-заряженной форме карбоксильной группы, уменьшались в интенсивности через 2 дня и через 7 дней полностью исчесзали. В то же время соответствующие углеводородному хвосту интенсивные полосы при 2855 и 2926 см⁻¹, отвечающие колебаниям (C-H) группы, сохранялись неизменными. Полоса на 3006 см⁻¹, отвечающая

колебаниям группы (= C-H), содержащей двойную связь и соответствующая только лиганду ОА, полностью исчезала.



Рис. 78. FTIR спектры наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 до (черная линия), после двух дней (красная линия) и после 7 дней (зеленая линия) обмена лигандов с HDT. Отмечены основные колебательные полосы. Спектры сдвинуты на произвольную величину для ясности.



Рис. 79. Схема получения наноструктур $[Cd_{n+1}E_nTGA_2]_{\infty}$ при обмене лиганда ОА в наноструктурах $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ на лиганд TGA методом межфазного переноса в системе растворителей гексан-NMF.

Для обмена лиганда ОА на TGA, формирующем гидрофильные наноструктуры, предложен подход к обмену лигандов методом межфазного переноса. Перенос осуществлялся между неполярной фазой, в роли которой выступал гексан, в которой были растворены исходные гидрофобные наноструктуры $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$ с концентрацией 2-5 масс.%, и полярной фазой метилформамида NMF, имеющей высокую диэлектрическую проницаемость и содержащую лиганд TGA. Обмен приводил к формированию гидрофильных наноструктур $[Cd_{n+1}E_nTGA_2]_{\infty}$, которые переносились в фазу NMF, как показано на схеме на рис. 79.

Обмен эффективно протекал при комнатной температуре, перенос проходил за единицы минут при примерно 10-кратном мольном избытке лиганда TGA, что проявлялось в полном количественном переносе наноструктур в полярную фазу. Для завершения полноты обмена лиганда на поверхности наноструктур после выделения наноструктуры [Cd_{n+1}E_nTGA₂]_∞ растворялись в дополнительной порции NMF, содержащем лиганд TGA и выдерживались сутки. Такой процедуры было достаточно для количественного обмена ОА на TGA.



Рис. 80. FTIR спектры наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 до и после обмена лигандов с TGA (а) и AcCys (б). Красная сплошная линия – исходные наноструктуры с OA лигандом, черная сплошная линия – наноструктуры, покрытые TGA или AcCys лигандом, черная пунктирная линия – FTIR спектры TGA или AcCys образцов сравнения. Отмечены основные колебательные полосы. Спектры сдвинуты на произвольную величину для ясности.

Полнота обмена была проанализирована методом FTIR, спектры до и после обмена ОА на TGA показаны на рис. 80(а) на примере наноструктур [Cd_{n+1}Se_nOA₂]∞ популяции CdSe394. После обмена лигандов для наноструктур

 $[Cd_{n+1}Se_nTGA_2]_{\infty}$, обозначенных CdSe394TGA наблюдалась полоса колебаний растяжения C=O связи на 1715 см⁻¹, отвечающая нейтральной форме карбоксильной группы v(-COOH), положение которой совпадало с соответствующей полосой стандарта тиогликолевой кислоты. Одновременно полностью исчезали колебательные полосы на 1535 и 1410 см⁻¹, отвечающие отрицательно-заряженной форме карбоксильной группы, и соответствующие углеводородному хвосту интенсивные полосы при 2855 и 2926 см⁻¹, что подтверждает полноту обмена

Последним изученным лигандом являлся лиганд L- и D-AcCys для получения хиральных наноструктур. В подавляющем большинстве случаем в качестве хирального тиол-содержащего лиганда в литературе описан L- или D-цистеин, в свою очередь протоколы обмена лигандов в наночастицах предполагают использование водной среды. В настоящей работе были выбран N-ацетилцистеин из-за большей растворимости в органических средах и предложена методика обмена в безводном органическом растворителе, что принципиальным явилось моментов для сохранения качественной морфологии и выраженных рамерных оптических свойств изученных наноструктур. Обмен лигандов лигандов получения для хиральных наноструктур $[Cd_{n+1}Se_n(L-AcCys)_2]_{\infty}$ и $[Cd_{n+1}Se_n(D-AcCys)_2]_{\infty}$ был проведен в среде тетрагидрофурана (ТГФ). Было найдено, что проведение обмена с лигандом AcCys методом межфазного переноса с использованием растворителя NMF в отличие от лиганда TGA было неэффективным требовалось более двух недель чтобы осуществить межфазный перенос наноструктур с AcCys в отличие от нескольких минут для TGA. Поэтому был использован растворитель ТГФ, в котором растворялись как исходные наноструктуры [Cd_{n+1}Se_nOA₂]_∞ и используемый лиганд AcCys, так и частично растворялись наноструктуры покрытые AcCys. Реакция проходила при комнатной температуре при 10-кратном избытке AcCys относительно наноструктур по уравнению (6) при концентрации наноструктур в гексане 2-5 масс.%. Быстрый этап обмена, демонстрирующий батохромный сдвиг полос,

проходил в течение 1-2 часов. Для завершения полноты обмена лиганда после выделения наноструктуры $[Cd_{n+1}Se_n(AcCys)_2]_{\infty}$ растворялись В дополнительной порции ТГФ, содержащем лиганд AcCys и выдерживались 4-5 суток, что было достаточно для количественного обмена. Полнота обмена контролировалась методом FTIR, соответствующие спектры до и после обмена OA на AcCys показаны на рис. 80(6) для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394. После обмена лигандов для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_n(AcCys)_2]_{\infty}$ обозначенных CdSe394AcCys наблюдалась полоса колебаний v(-COOH) на 1715 см⁻¹, отвечающая нейтральной форме карбоксильной группы v(-СООН), и полосы амидной группировки, отвечающие амиду I (C=O) и амиду II (N-H) на 1630 и 1560 см⁻¹ причем положение полос совпадает со стандартом соответственно. ацетилцистеина. Полное исчезновение колебательных полос на 1535 и 1410 см⁻¹, отвечающие отрицательно-заряженной форме карбоксильной группы, и интенсивных полос на 2855 и 2926 см⁻¹, отвечающих (С-Н) группам углеводородного хвоста лиганда ОА, подтверждает полноту обмена. При дальнейшем полученные гидрофильные анализе наноструктуры [Cd_{n+1}Se_n(AcCys)₂]∞ растворялись в NMF, при использовании которого дисперсии сохраняли коллоидную стабильность более года.

7.2. Морфология атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]∞ при обмене лигандов и эффект спонтанного сворачивания.

Обмен лигандов в наноструктурах $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ имел неожиданно сильное влияние на их пространственную форму, что заключалось в качественном изменении морфологии при замене лигандов. Наиболее ярко этот эффект проявлялся в наноструктурах $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$. Как показано на рис. 61 и рис. 81(а, г), для наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ с лигандом ОА на изображениях ПЭМ наблюдались плоские ограненные листы. Изображения этих же наноструктур после замены лиганда ОА на HDT и трансформации в
состав $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ показаны на рис. 81(б, в, д, е). Был обнаружен новый эффект спонтанного сворачивания: плоские двумерные листы спонтанно свернулись в аккуратные свернутые наноструктуры. Такие свернутые наноструктуры наблюдались с практически 100% выходом с высокой однородностью формы по всему ансамблю наноструктур.



Рис. 81. Трансформация формы наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$ при обмене лиганда ОА на HDT. Обзорные изображения ПЭМ исходных наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ популяций CdTe500 (a) и CdTe430 (г) и соответствующие изображения наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ после обмена лиганда на основе CdTe500 (б, в) и CdTe430 (д, е). На вставках к (в, е) показаны изображения электронной дифракции. (ж, з) Трансформация формы наноструктур $[Cd_4Se_3L_2]_{\infty}$ популяции CdSe463 при обмене лиганда ОА на HDT.

Длина наноструктур вдоль оси сворачивания составила порядка 120-150 нм, что коррелирует с латеральным размером исходных наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$ с лигандом ОА. Электронная дифракция, полученная на ансамблях покрытых HDT наноструктур, демонстрирует выраженные кольца (рис. 81, вставки к (в, е)), что подтверждает сохранение кристалличности после обмена лигандов и указывает на структуру цинковой обманки для наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$, аналогичную таковой для наноструктур с лигандом ОА. Интересно, что в то же время для наноструктур $[Cd_4Se_3L_2]_{\infty}$ популяции CdSe463 при обмене лиганда ОА на HDT наблюдался строго противоположный эффект (рис. 81(ж, 3)) – свернутые наноструктуры разворачивались. Необходимо заметить, что такое поведение выполнялось не для всех наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ - предельно тонкая популяция CdSe394 оставалась свернутой после обмена лигандов.

Детальное исследование формы свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ выполнено методом STEM-HAADF. На рис.82 представлены изображения STEM-HAADF ансамблей свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ на основе популяции CdTe500 толщиной 3.5 ML, а также увеличенной изображение одиночной наноструктуры. На изображении ансамбля (рис. 82(a)) можно видеть однородно свернутые многостенные наноструктуры. В ряде случаев можно заметить, что одна наноструктура сворачивается вокруг другой, образуя вложенные свитки (рис. 80 (в)). Образование свернутых наноструктур хорошо видно для проекции торца рис. наноструктуры, показанного на 82(г). Изображение одиночной многостенной свернутой наноструктуры показано на рис. 82(б), причем кратность сворачиваня достигает 8 раз. Более светлые области, отвечающие слоям атомно-тонкого полупроводника, чередуются с темными областями, заполнеными углеводородными хвостами лиганда, причем как толщина слоев полупроводника, так и размеры промежутка между слоями однородны. Расстояние между слоями в свернутых наноструктурах $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ равно

3.6±0.2 нм для популяции CdTe430 толщиной 2.5 ML и несколько меньшее расстояние 2.7±0.2 нм найдено для для более толстой 3.5 ML популяции CdTe500.

Уменьшение межстеночного расстояния для наноструктур на основе популяции CdTe500, вероятно, связано с увеличением толщины и, соответственно. жесткости. Найденные расстояния коррелируют с удвоенной длиной углеводородной цепи лигандов HDT, прикрепленных к базальным плоскостям наноструктуры, составляющей для молекул гексадекантиола порядка 2 нм [361].



Рис. 82. Изображения STEM-HAADF свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 для различных участков ансамбля (а, в, г) и увеличенное изображение одиночной наноструктуры (б). На вставках к (а) - увеличенный вид участков вблизи концов наноструктуры. Шкала на вставках 20 нм. На (в) красный и желтый прямоугольники показывают области двух вложенных наноструктур. На (г) желтый квадрат показывает вид сверху на торец наноструктуры.

Формирование многостенных свернутых наноструктур с периодичностью в радиальном направлении подтверждалось выраженными периодическим отражения в картинах малоугловой рентгеновской дифракции. На рис. 83 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). Ранее указывалось, что периодические отражения для образца с лигандом олеиновой кислоты возникают укладки плоских листов В стопки. Аналогичная из-за периодическая картина с числом отражений до 9 сохранялась для свернутых наноструктур после замены олеиновой кислоты на лиганд HDT. Это указывает на одинаковые межстеночные расстояния в многостенных структурах и подчеркивает однородность толщины ядра наноструктуры и слоев лигандов. Длина волнового вектора в зависимости от номера отражения идеально линеаризовалась в обоих случаях, как показано на вставке к рис. 83.



Рис.83. Периодические отражения в зависимости интенсивности от волнового вектора в картине малоугловой дифракции для наноструктур [Cd₃Te₂L₂]∞ атомно-тонкой популяции CdTe430 с лигандом олеиновой кислоты (черная линия) и HDT (красная линия). На вставке: зависимость длины волнового вектора от номера отражения.

Величина периода увеличивалась с 4.33 нм для образца [Cd₃Te₂OA₂]∞ до 4.94 нм для [Cd₃Te₂HDT₂]∞. 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 HDT насыщенная. В этом случае возможна плотная упаковка цепей в самособранный монослой [345], распирающий межстеночное пространство, тогда как меньшая длина периода в случае ненасыщенных цепей OA указывает на большую конформационную свободу для ненасыщенной цепи при заполнении межстеночного пространства.

Таблица 13. Внутренний диаметр D и кристаллографическое направление сворачивания для наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ различной толщины с различными лигандами. Толщина ядра – толщина наноструктуры с нативным лигандом OA, общая толщина – толщина после присоединения тиолатного лиганда.

	Толщина ядра <i>Cd_{n+1}E_n</i> , ML	Общая толщина нано-	Головная группа лиганда	Направление сворачивания	D, нм
		структуры, ML			
CdTe430OA	2.5	2.5	-COO-	-	плоские
CdTe430HDT	2.5	3.5	-S ⁻	[110]	13.0±0.5
CdTe500OA	3.5	3.5	-COO-	-	плоские
CdTe500HDT	3.5	4.5	-S ⁻	[110]	21.2±1.0
CdSe394OA	2.5	2.5	-COO-	[110]	10.3±0.6
CdSe394TGA	2.5	3.5	-S ⁻	[110]	23.0±1.0
CdSe394AcCys	2.5	3.5	-S ⁻	[100]	31.3±2.0
CdSe463OA	3.5	3.5	-COO-	[110]	25.0±2.0
CdSe463TGA	3.5	4.5	-S ⁻	-	плоские
CdSe463AcCys	3.5	4.5	-S ⁻	-	плоские

В качестве параметра, характеризующего свернутую наноструктуру, был выбран внутренний диаметр. Внутренний диаметр свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ на основе популяции CdTe500 составил 21.0 ± 1.0 нм. Это значение с высокой точностью воспроизводится для набора образцов, покрытых лигандом HDT, и практически совпадает с внутренним диаметром свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nTGA_2]_{\infty}$ на основе популяции CdTe500, покрытых лигандом TGA (рис. 84). В тоже время внутренний диаметр свернутых наноструктур оказался чувствительным к толщине наноструктур. Для наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ на основе популяции CdTe430 толщиной 2.5 ML внутренний диаметр составил 13.0±0.5 нм, что значительно меньше, чем для более толстой популяции CdTe500 толщиной 3.5 ML. Значения внутреннего диаметра для всех исследованных наноструктур суммированы в табл.13.

Тщательный анализ морфологии свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ показал, что их форма не полностью соответствует идеальному цилиндру. На концах свернутых наноструктур были обнаружены выраженные расширения, которые имеют форму воронки и соответствуют изгибу стенок наноструктуры наружу от центральной оси, как показано на вставках к рис. 82(a). Эта форма воспроизводимо обнаружена для всех образцов наноструктур на основе как популяции CdTe430, так и популяции CdTe500. Обращает на себя внимание факт, что эта особенность формы не наблюдается для свернутых наноструктур [Cd_{n+1}Se_nOA₂]∞ и [Cd₄{S_xSe₍₁₋ _{x)}}₃OA₂]_∞, которые имеют форму свертка с прямыми краями. Изгиб краев наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ может указывать на деформацию сжатия, как было ранее показано для напряженных слоев кремния, выращенных на подложке [362].

Образцы наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nTGA_2]_{\infty}$ с лигандом TGA также формировали свернутые структуры, как показано на рис. 84, что указывает на общий характер спонтанного сворачивания наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$ в случае тиолатных лигандов. Кристаллический характер наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nTGA_2]_{\infty}$ подтверждается электронной дифракцией, указывающей на структуру искаженной цинковой обманки. В тоже время межстеночное расстояние в свернутых наноструктурах $[Cd_{n+1}Te_nTGA_2]_{\infty}$ составило 1.0 ± 0.4 нм, что меньше, чем для лиганда HDT, и коррелирует с меньшим размером молекулы TGA по сравнению с HDT. Это подтверждает роль размера

молекулы лиганда в задании межстеночного расстояния в свернутых наноструктурах.



Рис. 84. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения (a, 6), изображения STEM-HAADF в режиме темного поля (b) и ПЭМВР в режиме светлого поля наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nTGA_2]_{\infty}$ на основе популяции CdTe500. На вставке к (a) – изображение электроннной дифракции. Желтыми стрелками показаны стенки свернутой наноструктуры.

В отличие от наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$, имеющих плоскую форму для лиганда ОА и свернутую для тиолатных лигандов, атомно-тонкие наноструктуры [Cd_{n+1}Se_nL₂]∞ с толщиной менее 1 нм демонстрировали свернутую форму для всех изученных лигандов, за исключением плоских [Cd₄Se₃HDT₂]∞. Отметим, что более толстые популяции с лигандом ОА CdSe512 и CdSe550 с толщинами 1.2 и 1.5 нм были плоскими из-за большей жесткости в силу большей толщины полупроводникового ядра. Как уже указывалось, в случае ОА лигандов атомно-тонкие наноструктуры были свернуты для популяций CdSe394 и CdSe463 с латеральными размерами порядка 100 нм. Наиболее ярко эффект сворачивания проявлялся при увеличении латеральных размеров наноструктур [Cd_{n+1}Se_nOA₂]_∞. Используя последовательный затравочных рост наноструктурах, удалось на

синтезировать наноструктуры $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ с латеральными размерами до 700 нм, как показано на рис. 85(а) для наноструктур на основе популяции CdSe463, выращенных при 200°C.



Рис. 85. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe463 с латеральными размерами до 700 нм, выращенных при 200°С (а, б) и 240°С (в). На (в) желтыми стрелками показаны диагональные полосы, соответствующие краям свернутого прямоугольного листа.

Данные протяженные наноструктуры формируют многостенные свернутые листы с кратностью сворачивания до 8 раз, что хорошо различимо как 8 стенок на изображении ПЭМ на рис. 85(б). Межстеночное расстояние составило 3.5 нм. Можно видеть края листа под углом 45° вдоль свернутой структуры, что показано желтыми линиями. Это указывает на сворачивание вдоль диагонали кристаллографическому отвечает квадратного листа И направлению сворачивания [110]. Внутренний диаметр составил 25.0 ± 3.0 нм, что близко к значению, найденному для наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 аналогичной толщиной 3.5 ML. В то же время для протяженных С наноструктур (рис. 85(в)), выращенных при большей температуре 240°С, при которой формируются прямоугольные листы (см. раздел 6.2.3.), наблюдаются выраженные полосы вдоль свернутой наноструктуры. Такая наноструктура построена сворачиванием листа в виде прямоугольной полосы под под углом 45° к главной оси полосы, отвечающей направлению [100]. Это подтверждает

предложенное кристаллографическое направление сворачивания [110] для популяции CdSe463.

Аналогично наноструктуры $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 также формировали многостенные свернутые наноструктуры при увеличении латеральных размеров, как показано на рис. 86(а). Увеличенный вид бокового участка наноструктуры, показывает шесть последовательно идущих стенок. Расстояние между соседними стенками составляет примерно 3.8 нм, что хорошо согласуется с удвоенным размером молекул ОА. Формирование многостенной свернутой наноструктуры с однородной толщиной стенок и расстоянием между стенками четко видно на изображении STEM-HAADF (рис.86 (б)).



Рис. 86. (а) Обзорные изображение ПЭМ низкого разрешения наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 с латеральными размерами 240 нм. (б) Увеличенное изображение STEM-HAADF единичной наноструктуры. (в) Изображение ПЭМ низкого разрешения наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nTGA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 после обмена лиганда OA на TGA. На вставках: увеличенный вид бокового участка наноструктуры, состоящего из шести последовательно идущих стенок.

После обмена лиганда ОА на тиолатные лиганды свернутая форма наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$ атомно-тонкой популяции CdSe394 вместе с многостенным характером сохранялась для, как показано рис. 86(в) на примере образца $[Cd_{n+1}Se_nTGA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394. Для лиганда TGA наблюдалось сильное уменьшение расстояния между стенками наноструктуры с 3.8 нм до 1.2 нм, что подтверждает замену длинноцепочечной олеиновой кислоты на лиганд TGA меньшего размера.

7.3. Взаимосвязь состава, кристаллической структуры и спонтанного сворачивания атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]∞.

Для подтверждения предложенного состава наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ и особенно полноты обмена лигандов проведен анализ элементного состава наноструктур с тиолатными лигандами картированием методом STEM-EDX на единичных наноструктурах.

На рис. 87 представлены карты распределения элементов для наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 (а-г) и $[Cd_{n+1}Se_nAcCys_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 (д-з), на которых видно равномерное распределение всех элементов по свернутой наноструктуре, что подтверждает однородное покрытие базальных плоскостей тиолатным лигандом. Элементный анализ показывает для наноструктуры $[Cd_4Te_3HDT_2]_{\infty}$ состав 48.0 ± 0.5 ат.% Cd, 29.0 ± 0.5 ат.% Te и 23.0 ± 0.5 ат.% S, что дает атомное соотношение [Cd]: [Te]: [S] = 2.1 : 1.3 : 1, что очень близко к целочисленному атомному составу [Cd]: [Te]: [S] = 4 : 3 : 2, ожидаемому для покрытых HDT наноструктур толщиной 3.5 ML.





В случае наноструктур [Cd₃Se₂AcCys₂]_∞ также наблюдается однородное распределение элементов. Элементный анализ одиночной наноструктуры показывает типичный усредненный состав 42.0±0.5 ат.% Cd, 30.5±0.5 ат.% Se

и 27.5±0.5 ат.% S. Эти данные дают атомное соотношение [Cd]: [Se]: [S] = 1.5: 1.1: 1.0 [Cd]: [Se]: [S] = 3: 2: 2 для наноструктур с толщиной 2.5 ML. Также состав наноструктур [Cd_{n+1}Se_nL₂] $_{\infty}$ популяции CdSe394 проанализирован методом гравиметрии при обмене лиганда ОА на TGA. Уменьшение массы при преходе от [Cd₃Se₂OA₂] $_{\infty}$ к [Cd₃Se₂TGA₂] $_{\infty}$ составило 37±3%, что в пределах погрешности совпадает с теоретическим уменьшением массы 36%, что подтверждает предложенный состав наноструктур и полноту обмена лигандов.

Анализ кристаллической структуры свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$ и направления сворачивания проведен методами ПЭМВР и SAED. ПЭМ изображения единичных свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$ с лигандами OA, TGA, HDT показаны на рис. 88 на примере наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394, $[Cd_{n+1}Se_nTGA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 и [Cd_{n+1}Te_nHDT₂]_∞ популяции CdTe500. Во всех случаях представленные картины SAED говорят 0 направлении оси сворачивания [110]. дифракционные пятна индексируются как отражения серий {111} и {220}, соответствующие базальным узлам {110}. Следует отметить, что точечная дифрактограмма подтверждает практически монокристаллическую природу наноструктур до и после обмена лигандом. В то же время сравнение электронограмм плоских и свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ (рис. 63) и рис. 88) показывает радиальное уширение пятен дифракции после сворачивания, которое может указывать на искажение кристаллической структуры решетки из-за деформации, вызванной сжатием и растяжением областей листа при сворачивании.

Изображение ПЭМВР участка единичной свернутой наноструктуры $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 88(ж)) (рис. указывает на кристаллический характер листа, подтверждает сохранение что после обмена лигандов. Видны колонки кристалличности атомов с межплоскостными расстояниями 0.22 нм и 0.32 нм, согласующимися с

межплоскостными расстояниями {220} и {002} структуры цинковой обманки FFT преобразование для CdTe. Соответствующее участка среза наноструктуры, отмеченное красным квадратом, может быть кристаллографическом [110]. проиндексировано В направлении что подтверждает предложенное для наноструктур направление сворачивания.



Рис. 88. Изображения ПЭМ и соответствующие картины SAED для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 (a, б), $[Cd_{n+1}Se_nTGA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 (в, г) и $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 (д, е). Желтыми кружками отмечены отражения серий {111} и {220}. (ж) Изображение ПЭМВР единичной наноструктуры $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ популяции CdTe500. На вставке: FFT преобразование области, выделенной красным квадратом. Желтыми кружками отмечены отражения {111}.

Дальнейший анализ методом рентгеновской дифракции показал значительное искажение кристаллической структуры при обмене лиганда ОА на тиолатные лиганды в атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]_{∞.} Начнем расмотрение с наноструктур на основе теллурида кадмия. Типичные дифрактограммы наноструктур [Cd_{n+1}Te_nL₂]∞ популяции CdTe500 до и после обмена лиганда ОА на HDT показаны на рис. 89(а). После обмена лиганда 20 положение отражений покрытого HDT образца меняется в незначительной степени, несколько смещаясь в сторону больших углов. Практически не уширение отражений (111)(311), изменяется интенсивность И И соответствующих наклонным к плоскости листа направления. Напротив, для отражений, отвечающих плоскости листа, наблюдается отчетливое изменение:

узкие компоненты (220) и (400) полностью исчезали, в то время как широкие компоненты (202) и (004) оставались неизменными, что согласуется с поведением наклонных к плоскости листа направлений. Такое поведение может быть связано co сворачиванием листа наноструктуры: при будет нарушаться сворачивании трансляционная симметрия ВДОЛЬ направлений [220] и [400], присутствующая в плоском листе.



Рис. 89. (а) Дифрактограммы наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 с лигандом OA (черная линия) и лигандом HDT (красная линия). На вставке: увеличенный участок отражения (400). (б) Дифрактограммы наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$ популяции CdTe430 с лигандом OA (черная линия) и лигандом HDT (красная линия). Зеленой линией для сравнения показана дифрактграмма наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$ популяции CdTe500 с лигандом OA. Положения рефлексов для стандарта CdTe модификации цинковой обманки (карточка JCPDS 15-770) показаны вертикальными штрихами.

Также весьма необычным было изменение дифрактограмм наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$ для самой тонкой популяции CdTe430 при обмене лигандов, как показано на рис. 89(а). Для наноструктуры с лигандом ОА отражения, наклонные к плоскости листа, очень широкие и не совпадают по положению с отражениями стандарта CdTe – отсутствуют отражения (311), (400) и (331). Такое поведение может возникать из-за отсутствия трансляционной симметрии в направлении, нормальном к плоскости листа, т.к. толщина листа составляет один параметр кристаллической решетки. В то же время лежащее в плоскости листа отражение (220) четко проявляется в дифрактограмме.

Однако после присоединения лиганда HDT дифракционная картина изменяется (рис. 89(б)) – наряду с отражением (220) возникают четкие отражения (111) и (311), соответствующие наклонным отражениям. Наблюдаемая дифракционная картина близка к таковой для наноструктур популяции CdTe500 с лигандом HDT, как показано зеленой линией для сравнения. Это отвечает увеличению толщины наноструктуры в результате присоединения лиганда HDT.



Рис. 90. (а) Дифрактограммы наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 с лигандами TGA (красная линия) и AcCys (зеленая линия). Положения рефлексов для стандарта CdSe модификации цинковой обманки (карточка JCPDS 19-191) показаны вертикальными штрихами. (б) Схема кристаллогафических направлений для свернутого листа наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$. (в) Ширины отражений серии hk0 для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ популяции CdSe394 в координатах FWHMcos(θ) – sin(θ).

Для наноструктур [Cd_{n+1}Se_nL₂]_∞ после обмена лиганда ОА на тиолатные лиганды дифрактограммы также указывают на значительное искажение кристаллической структуры (рис. 90(а)). Наноструктуры, покрытые как ТГА,

так и AcCys, показывают сохранение основных отражений структуры цинковой обманки. Однако 2Θ положения отражений смещаются в сторону больших углов как для лигандов TGA, так и для AcCys, что означает сильное сжатие кристаллической решетки как в плоскости листа, так и в нормальном направлении. Одновременно существенное уширение и искажение профиля отражений указывают на деформацию решетки. Эти данные согласуются с результатами электронной дифракции.

Индексирование отражений дает меньший параметр решетки по сравнению со случаем лиганда ОА, почти одинаковый для наноструктур, покрытых TGA и AcCys, что подтверждает эффект тиолатного лиганда на сжатие решетки.

Параметры *а* и *с* тетрагонально искаженной цинковой обманки для расматриваемых наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ суммированы в табл. 14. Анализ данных показывает, что параметры решетки для всех наноструктур существенно отличаются от объемных полупроводников, наиболее близки данные для серии $[Cd_{n+1}Te_nOA_2]_{\infty}$. Для плоскости листа наблюдается практически полное совпадение параметра *a* (расхождение относительно объемного CdTe порядка 0.2%), однако в случае параметра *c* наблюдается увеличение на 5.4%, что определяется в первую очередь расталкиванием одноименно заряженных базальных плоскостей, на что указывают литературные данные [234].

Таблица 14. Параметры **a** и **c** тетрагонально искаженной цинковой обманки для наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$. Параметр **a** цинковой обманки для объемных CdSe и CdTe составляет 6.077 и 6.481 Å соответственно.

	CdTe430	CdTe430	CdTe500	CdTe500	CdSe396	CdSe396	CdSe396	CdSe463	CdSe463
	OA	TGA	OA	TGA	OA	TGA	AcCys	OA	TGA
a,	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)
Å									
c,	-	6.8(4)	6.8(3)	6.7(3)	7.42(1)	7.09(7)	7.10(2)	7.40(3)	7.11(4)
Å									

Наноструктуры [Cd_{n+1}Te_nOA₂]∞ одновременно являются плоскими в отличие от всех остальных. Для наноструктур серии [Cd_{n+1}Se_nOA₂]_∞, формирующих свернутые листы, параметр a больше значения для объемного CdSe на 2.2%, равно как наблюдается существенно большее значение параметра с. Для всех рассматриваемых наноструктур имеется общая тенденция - тиолатные лиганды вызывают сжатие решетки, что сопровождается сворачиванием листа. Относительное сжатие в плоскости листа варьируется от 0.8% для наноструктур серии $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$ до 2% для наноструктур серии $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$. Искажения решетки, непосредственно вызванные сворачиванием листа и формированием многостенной свернутой наноструктуры, можно проследить на примере [Cd_{n+1}Se_nOA₂]∞, демонстрирующих наиболее яркое изменение дифрактограмм (рис. 64(в)). Наблюдаемое ромбоэдрическое искажение позволяет предложить схему кристаллографических направлений для свернутого листа наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$, показанную на рис. 90(б): направление [110] вдоль оси сворачивания сохраняется неизменным, тогда как перпендикулярное направление [1-10] сжимается в результате сворачивания, что приводит к изменению параметра а. Относительная деформация в плоскости листа составляет $\Delta a/a = 1.0 \cdot 10^{-2}$. Это величина согласуется с деформацией, полученной в результате анализа уширения отражений серии hk0 в координатах Холла-Вильямсона $FWHMcos(\theta) - sin(\theta)$, как показано на рис. 90(в). Вычисленная из наклона линейной аппроксимации величина микронапряжений є=1.7·10⁻² очень близка к выше вычисленной выше величине деформации.

Рассмотренный выше анализ взаимосвязи кристаллической структуры и состава атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]∞ позволяет предложить модель спонтанного сворачивания. Для ассиметричных бислоев изгиб и последующее сворачивание связано с механическими напряжениями на гетерогранице между материалами в результате несоответствия параметров решетки [363], что используется для создания свернутых микромеханических

устройств на напряженных тонких бислоях Si/Ge. Подобные свернутые архитектуры интересны, например, для создания транзисторов [364]. Для нанолистов ранее литературе были предложены различные механизмы сворачивания, связанные с электростатическим взаимодействием зарядов на противоположных базисных плоскостях нанолистов CdSe [237] или адгезией плоскостей себя В слоистых листа на сложных оксидах [365] И дихалькогенидах металлов [366-367]. Однако одним из основных моментов при рассмотрении спонтанного сворачивания рассмотренных в настоящей работе наноструктур явлется вопрос, почему симметричная (идентичные базальные плоскости) наноструктура сворачивается.

Анализ изменения 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 размеров доступного места на базальной плоскости и размера посадочного места лиганда. Для плоских наноструктур [Cd_{n+1}Te_nOA₂]∞ напряжений нет, на что указывает практически полное совпадение параметра *а* наноструктуры с данными для объемного CdTe. Наблюдаемая деформация сжатия при замене нативной карбоксильной группы индуцируется меньшим размером тиолатной группы: из литературных данных размер посадочного места для монослоя олеиновой кислоты составляет 41–50 Å² [368], тогда как для гексадекантиола этот размер меньше и равен 21 Å² [369]. Деформация сжатия приводит к сворачиванию наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$. В случае наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$, наоборот, наблюдается деформация растяжения. Величина доступного места на базальной кадмиевой (001) плоскости CdSe структуры цинковой обманки объемного CdSe уменьшается по сравнению с CdTe, это приводит к тому, что лиганд ОА не "помещается", приводя к деформации растяжения. Замена лиганда ОА на тиолатный приведет к деформации сжатия: размер посадочного

места для HDT меньше величины доступного места на базальной кадмиевой (001) плоскости CdSe. Таким образом, наноструктуры $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$ свернутые, за исключением популяции CdSe463 с тиолатными лигандами, в случае которых большая толщина приводила к плоской морфологии. Соотношение между деформацией, типом лиганда и толщиной может быть суммировано, как показано на рис. 91(а).

Модель с упругими деформациями подтверждается оценкой радиусов сворачивания в зависимости от толщины наноструктуры. Используя в качестве аппроксимации для радиуса сворачивания *R* уравнение Тимошенко [363] для тонкого бислоя с деформацией несоответствия на гетерогранице:

$$1/R = \frac{6Y_1|\varepsilon_m|h_1}{Y_2h^2} \frac{1+\beta}{1+4\alpha\beta+6\alpha\beta^2+4\alpha\beta^3+\alpha^2\beta^4},$$
(30)

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:

$$1/R = \frac{6|\varepsilon_m|h_1}{h^2} \frac{1}{(1+\beta)},\tag{31}$$

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

Для наноструктур [Cd_{n+1}Te_nHDT₂]_∞ толщиной 2.5 ML и 3.5 ML оценка радиуса сворачивания дает 14 и 18 нм соответственно. Эти величины по порядку согласуются с экспериментально наблюдаемыми, а также указывают на увеличение радиуса сворачивания при увеличении толщины. Расхождение быть более сложному виду деформаций может отнесены к на противоположных плоскостях наноструктуры, что не учитывается в модели бислоя. В то же время можно видеть из табл.9, что присоединение тиолатных лигандов к наноструктурам [Cd_{n+1}Se_nOA₂]_∞ приводит к увеличению радиуса

сворачивания наноструктур. Исходя из соотношению (31), диаметр сворачивания D может быть переписан как

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{h} / |\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{m}}| \tag{32},$$

где α - коэффициент пропорциональности, ·h – толщина наноструктуры, |ε_m| - модуль величины деформации.



Рис. 91. (а) Соотношение между деформацией и типом лиганда для наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]_∞. (б) Зависимость диаметра сворачивания D от отношения толщины к деформации h/ɛm. 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 - [Cd₃Se₄TGA₂]_∞.Заполненные символы – данные для карбоксилатных лигандов, заполненные – для тиолатных. (в) Схема сворачивания наноструктур [Cd_{n+1}Te_nL₂]∞ при присоединении тиолатного лиганда из-за деформации на границе лиганд/полупроводник. Направление деформации сжатия показано зелеными стрелками. Для ясности показан только один слой Cd-Te-Cd.

Увеличение толщины в результате присоединения серы к двум базальным плоскостям (т.е. увеличение толщины на 1 ML) и одновременно уменьшение деформации приводит к увеличению радиуса сворачивания в полном согласии

с соотношением (33). На рис. 91(б) показана зависимость диаметра сворачивания D от отношения толщины к модулю деформации h/|ɛml.

Можно видеть, что ожидаемая из (34) линейное увеличение диаметра при деформации увеличении толщины И уменьшении согласуется с экспериментом. Наклоны линейных зависимостей отличаются для групп наноструктур с тиолатными и карбоксилатными лигандами, что указывает на различный тип деформации – сжатие и растяжение. Также из ряда тиолатных наноструктур выпадает точка [Cd₃Se₄TGA₂]_∞, что объясняется сменой материала ядра на селенид кадмия. 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/|ɛm|)крит=0.04 показана пунктирной линией.

Одновременно принципиальна симметрия 4 для наблюдаемой структуры тетрагонально искаженной цинковой обманки, что приводит к ортогональным напряжениям на противоположных плоскостях наноструктуры, как показано на схеме рис. 91(в). Именно этот факт можно считать ответственным за механическую неустойчивость плоской симметричной наноструктуры. Литературные данные показывают, что, например, наноструктуры двумерных карбидов переходных металлов являются плоскими даже в случае деформации 18%, индуцированной терминальными поверхностными ионами теллурида [10]. Экспериментальным подтверждением ортогональных напряжений служит появление дополнительного ромбоэдрического искажения, связанного с направлением деформации [110], что показывает появление выбранного направления в изначально изотропной плоскости (001) структуры цинковой обманки. С другой стороны, появление расширений на концах наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nHDT_2]_{\infty}$ также указывает на ортогональные напряжения на противоположных плоскостях. В тоже время кристаллографическое направление оси сворачивания [110] для наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]_∞ может

быть отнесено к анизотропии упругих свойств структуры цинковой обманки CdTe и CdSe с наиболее податливым [110] направлением [370].

Предложенная модель деформаций несоответствия доступоного места на базальной плоскости и размера посадочного места лиганда подтверждена также анализом сворачивания наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$ с лигандом AcCys. Согласно литературным для молекул данным, цистеина возможна тридентатная, либо бидентатная координация лиганда с атомами кадмия на поверхности наночастиц CdSe [371] отличная от мостиковой координации OA. Это позволяет ожидать влияние на эффект сворачивания для наноструктур [Cd_{n+1}Se_n(AcCys)₂]∞ вследствие бидентатной координации лиганда AcCys [373] с одновременным участием карбоксильной и тиолатной групп. Действительно, наноструктуры [Cd_{n+1}Se_n(AcCys)₂]∞ демонстрировали в изображениях ПЭМ другую форму.



Рис. 92. ПЭМ изображения наноструктур $[Cd_3Se_2(TGA)_2]_{\infty}$ (а, б, д) и $[Cd_3Se_2(AcCys)_2]_{\infty}$ (в. г, е) популяции CdSe394 с латеральными размером 80 нм и 700 нм. На вставках к (а, в) – картины электронной дифракции с ансамбля наноструктур, на вставках к (д, е) – увеличенные изображения участков наноструктур. (ж, з, е) Изображение ПЭМ единичной наноструктуры $[Cd_{n+1}Se_n(AcCys)_2]_{\infty}$ и соответствующие картины SAED. (к) Схема ориентации сворачивания наноструктур $[Cd_3Se_2(TGA)_2]_{\infty} u [Cd_3Se_2(AcCys)_2]_{\infty}$

На рис. 92 показаны свернутые наноструктуры [Cd_{n+1}Se_nL₂]∞ с лигандами TGA и AcCys полученные из наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$ с огранкой {001}. Для наноструктур с латеральным размером 80 нм можно четко видеть, что квадратные наноструктуры [Cd_{n+1}Se_n(TGA)₂]∞ свернуты вдоль диагонали листа тогда как для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_n(AcCys)_2]_{\infty}$ направление меняется – они свернуты вдоль стороны листа. Приведенные картины электронной кристалличность дифракции подтверждают наноструктур после присоединения лигандов AcCys и TGA. Эффект изменения формы сохраняется и при сворачивании протяженных наноструктур с латеральными размерами 700 нм. Для наноструктур [Cd_{n+1}Se_n(TGA)₂]∞ видны косые полосы вдоль оси свернутой наноструктуры, отвечающие краям листа, подтверждающие сворачивание квадратного листа вдоль диагонали, в то наноструктур $[Cd_{n+1}Se_n(AcCys)_2]_{\infty}$ наблюдается время как для иное изображение – виден однородный лист, свернутый вдоль стороны. Прямым доказательством является изображение SAED, которое для свернутых наноструктур $[Cd_{n+1}Se_n(AcCys)_2]_{\infty}$ демонстрирует картину, отличную от ранее приведенных данных для $[Cd_{n+1}Se_n(TGA)_2]_{\infty}$ и $[Cd_{n+1}Se_n(OA)_2]_{\infty}$. Наблюдаемые четыре пары дифракционных пятен с 4-кратной симметрией соответствуют отражениям {100} и {010}, что относится к структуре цинковой обманки листа с направлением сворачивания [100]. Таким образом, бидентатная координация N-ацетилцистеина может ответственна за переориентацию механической деформации, что с одной стороны сопровождается увеличением радиуса сворачивания с одновременным изменение направление сворачивания по сравнению с лигандами ОА и TGA.

7.4. Модификация оптических свойств атомно-тонких наноструктур [Cdn+1EnL2]∞ при обмене лигандов.

Обмен лигандов на поверхности наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]∞ существенно изменял оптические свойства в силу атомарной толщины наноструктур и

сильной гибридизации тиолатных лигандов с атомами кадмия на катионных базальных плоскостях (001). Модификация оптических свойств наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$ при обмене карбоксилатных ОА на тиолатныей TGA лиганды показана на рис. 93(а). Покрытие наноструктур тиолатными лигандами приводило к батохромному сдвигу экситонных полос переходов E₀(lh-e) и $E_0(hh-e)$ и их уширению, как показано для наноструктур на основе популяции CdTe500. Это хорошо видно на вставке к рис. 93(а), где спектры поглощения показаны после вычитания фона, связанного с рассеянием. Аналогичные сдвиг и уширение полос наблюдались также для более тонкого образца на основе популяции CdTe430. Близкий по величине сдвиг экситонных полос 36 нм был обнаружен для образцов, покрытых как HDT, так и TGA лигандами (рис. 93(a)), что подтверждает роль тиолатной головной группы лиганда в батохромном сдвиге. 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. Для наноструктур [Cd_{n+1}Se_nL₂]∞ обмен на тиолатные лиганды также приводил к батохромному сдвигу экситонных переходов $E_0(lh-e)$ и $E_0(hh-e)$, а также полосы, отвечающей спин-отщепленной дырке $E_0(so-e)$, как показано на рис. 93(б) на примере популяции CdSe394. Помимо сдвига, наблюдалось уширение полос после присоединения тиолатного лиганда аналогично наноструктурам [Cd_{n+1}Te_nL₂]_∞. Аналогичный сдвиг примерно на 40 нм наблюдался для лигандов TGA и AcCys, что также подтверждает вклад тиолатной группы.

В отличие от наноструктур $[Cd_{n+1}Te_nL_2]_{\infty}$, для которых фотолюминесценция полностью тушилась после присоединения тиолатных лигандов, для наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$ сохранялась полоса люминесценции после присоединения лиганда AcCys. В спектре люминесценции образца $[Cd_3Se_2(AcCys)_2]_{\infty}$ отчетливо видна экситонная люминесценция, зеркальная с нижней по энергии полосой поглощения $E_0(hh-e)$. Необходимо заметить, что

использование ацетилцистеина и осуществление обмена лиганда в органических растворителях в отсутствие воды сохраняет экситонную люминесценцию наноструктур. Стоксов сдвиг для тиолатного лиганда увеличивается до 17 нм по сравнению с 4 нм для образца с лигандом ОА, что коррелирует с уширением полос.



Рис. 93. (а) Спектр поглощения наноструктур $[Cd_4Te_3OA_2]_{\infty}$ (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 $[Cd_4Te_3OA_2]_{\infty}$ и $[Cd_4Te_3TGA_2]_{\infty}$ после вычитания фона. (б) Спектр поглощения наноструктур $[Cd_3Se_2OA_2]_{\infty}$ (черная линия) и его модификации после обмена лиганда с TGA (зеленая линия) и AcCys (красная линия). (в, г) Зависимость энергий экситонных переходов от обратного квадрата толщины d для наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ в случае карбоксилатного (черные символы) и тиолатного (красные символы) лигандов. Линии – линейная аппроксимация.

Для анализа эффекта обмена лигандов на оптические свойства наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]_∞ рассмотрим зависимость энергий переходов от

толщины. На рис. 93(в, г) представлена зависимость энергий экситонных переходов от обратного квадрата толщины $1/d^2$ для наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]_∞ в случае карбоксилатного и тиолатного лигандов. В соответствии с разделом 6.3. экситонные переходы наноструктур с лигандом ОА следовали линейной зависимости от 1/d² Данная линейная зависимость энергии от обратного квадрата толщины сохранялась после присоединения тиолатной группы, что указывает на доминирующую роль размерного эффекта. Одна из причин уменьшения энергии экситонов может быть связана с эффективным увеличением толщины делокализации экситона вследствие гибридизации базальных тиолатного лиганда с атомами кадмия на плоскостях наноструктуры, что эквивалентно увеличению толщины наноструктуры. Присоединение тиолатных лигандов к базальным плоскостям увеличивает число атомов в нормальном направлении на две дополнительные плоскости серы, то есть на 1 ML, считая монослой равным 2 расстояниям Cd-S. Помимо этого эффекта, вклад должны вносить упругие деформации, что проявляется батохромного как уменьшению сдвига между наноструктурами С карбоксилатным и тиолатным лигандами, четко наблюдаемым как уменьшение разницы энергий от 200 до 20 мэВ при увеличении толщины от 2.5 до 4.5 ML. Вклад деформации можно оценить из деформационного потенциала и величина деформации несоответствия [373]. Тогда вклад деформаций в величину батохромного сдвига составляет 30 до 50 мэВ, что представляется разумным.

В чистом виде эффект упругих деформаций может быть оценен при сворачивании протяженных наноструктур с фиксированным типом лиганда. При увеличении латеральных размеров наноструктур $[Cd_3Se_2OA_2]_{\infty}$ от 100 до 400 нм наблюдался монотонный спектральный сдвиг экситонных полос до 2 нм в сторону меньших энергий (рис. 60(а)). Типичные латеральные размеры наноструктур 100-400 нм намного больше, чем размер экситона в полупроводнике CdSe, что исключает вклад латеральных размеров в энергию экситона с увеличением размера. Эффект сворачивания вызывает

механическую деформацию, которая вносит вклад в энергию экситона и сдвигает спектральные положения экситонных полос в сторону более низкой энергии.

Это предположение подтверждается данными ПЭМ (рис. 86(б)), показывающими уменьшение внутреннего диаметра свернутых наноструктур с 20 нм для для латерального размера 80 нм до диаметра 12 нм для латеральных размеров 400 нм. В то же время, существенное уширение экситонных полос может быть связано с увеличением экситон-фононного взаимодействия в гибридизации случае тиолатного лиганда из-за орбиталей серы с полупроводниковым остовом наноструктуры. Аналогичный эффект выше был показан в настоящей работе для наноструктур твердого раствора [Cd₄{S_xSe₍₁₋ $_{x}$ }₃OA₂]_∞ при введении серы.



Рис. 94. Спектры КД образца CdSe394AcCys, модифицированного N-ацетил-L-цистеином (красная линия, L-AcCys) и N-ацетил-D-цистеином (зеленая линия, D-AcCys), соответственно. Для сравнения показан спектр поглощения данного образца с оптической плотностья на переходе hh-e, равной 1.

Особый интерес представляет случай хирального лиганда N-ацетил-L- и Dцистеина. Покрытие наноструктур данным хиральным лигандом приводило к получению хиральных наноструктур [Cd_{n+1}Se_n(AcCys)₂]_∞. Хироптическая активность данных наноструктур, покрытых N-ацетил-L- или D-цистеином, наблюдалась в спектрах кругового дихроизма (КД) (рис. 94), демонстрирующих преимущественное поглощение L- и D-стереоизомерами наноструктур. Типичный спектр КД образца [Cd₃Se₄(AcCys)₂]_∞, покрытого N- ацетил-L-цистеином, с латеральным размером 400 нм демонстрирует пять отчетливых 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 их зеркальному отображению, с тем же спектральным положением и интенсивностью. Это подтверждает влияние лиганда на индуцированное предпочтительное поглощение право- или левополяризованного света конкретными стереоизомерами наноструктур. Полосы КД образцов, покрытых N-ацетил-L- и D-цистеином, хорошо коррелируют с положением экситонных переходов E₀(so-e), E₀(lh-e) и E₀(hh-e) в спектрах поглощения, как показано точечными линиями на рис. 94. Это указывает на экситонный характер индуцированных полос КД одновременно с возникновением эффекта Коттона, связанного с расщеплением полос.

Таблица 15. Спектральная положение λ_{CD} и фактор диссиметрии для основных полос в спектрах КД образцов наноструктур $[Cd_3Se_4(AcCys)_2]_{\infty}$ с различным латеральным размером L, покрытых N-ацетил-L-цистеином.

<i>L</i> , нм	λ_{CD} , HM	<i>g-фактор</i> (× 10 ⁻³)
80	405	+0.16
	431	-0.36
	445	+0.40
150	407	+0.47
	433	-1.1
	445	+1.1
250	410	+0.83
	436	-2.1
	452	+1.8
400	411	+1.2
	438	-2.9
	452	+2.5

Далее проанализированы хирооптические и спектральные свойства только образцов, покрытых N-ацетил-L-цистеином. В табл. 15 представлены наблюдаемые спектральные положения полос КД и рассчитанные значения фактора диссимметрии для каждой полосы для образцов [Cd₃Se₄(AcCys)₂]∞. g-фактор диссимметрии, характеризующий вращательную силу перехода, рассчитывался как

$$g = \Delta A/A = (A_L - A_R)/A, \qquad (33)$$

где A_L и A_R - коэффициенты поглощения циркулярно поляризованного с левой и правой поляризацией, соответственно, A - коэффициент поглощения неполяризованного света. Анализируя форму полос, можно отметить, что она ближе к дисперсионной, чем к поглощающей, на что указывает знакочередование полос. Впечатляет то, что обнаружено максимальное значение g-фактора 3×10^{-3} , что, по-видимому, является одним из самых высоких значений, о которых сообщалось ранее для полупроводниковых наночастиц бинарных соединений $A^{II}B^{VI}$: до $\sim 2 \times 10^{-4}$ для квантовых точек [374-378], до 5×10^{-4} для наностержней [379-380] и до 9×10^{-4} для нанопластинок [381-382].

свойств Для хирооптических изучено анализа влияние толщины наноструктур на спектры КД. КД спектры и соответствующие спектры поглощения для серии [Cd_{n+1}Se_n(AcCys)₂]∞ разной толщины показаны на рис. 95(a, б). Для толщины вариации использованы наноструктуры [Cd₃Se₂(AcCys)₂]∞ с толщиной 2.5 ML, [Cd₄Se₃(AcCys)₂]∞ с толщиной 3.5 ML, а также наноструктуры [Cd₄Se₃(AcCys)₂]_∞, покрытые монослоем CdS с каждой базальной плоскости ([Cd₆Se₃S₂(AcCys)₂]∞ с толщиной 5.5 ML). В спектрах поглощения оптическая плотность нижнего по энергии экситонного перехода E₀(hh-e) равна еденице. В спектрах поглощения увеличение толщины наноструктур приводит к ожидаемому систематическому батохромному сдвигу экситонных полос. Это сопровождалось синхронным батохромным сдвигом полос в спектрах КД, что опять-таки подтверждает экситонный

характер полос КД и хиральность полупроводникового ядра наноструктуры. В то же время увеличение толщины сопровождалось последовательным уменьшением величины сигнала КД, относящимся к уменьшению фактора диссимметрии. Видно, что величина наиболее интенсивной полосы КД уменьшилась примерно в три раза при увеличении толщины с 2.5 до 5.5 ML. Это можно объяснить уменьшением отношения поверхности к объему и вклада размерного конфайнмента в более толстых образцах.



Рис. 95. (а, б) Спектры поглощения образцов наноструктур разной толщины $[Cd_3Se_2(AcCys)_2]_{\infty}$ $[Cd_4Se_3(AcCys)_2]_{\infty}$ $[Cd_6Se_3S_2(AcCvs)_2]_{\infty}$ U U соответствующие спектры КД. (в, г) CdSe394AcCys с разными латеральными (∂) Спектры поглощения образиов размерами. наноструктур $[Cd_{3}Se_{2}(AcCys)_{2}]_{\infty}$ разного латерального размера и соответствующие спектры КД.

Дополнительный вклад в уменьшение кругового дихроизма в случае образца [Cd₆Se₃S₂(AcCys)₂]_∞ должен быть адресован оболочке CdS. Увеличение пространственного разделения между ядром CdSe и молекулами AcCys

должно приводить к меньшей гибридизации хиральных молекул и остовного полупроводника, как показано для квантовых точек ядро/оболочка [383].

Было проанализировано влияние латеральных размеров наноструктуры на хирооптические свойства на примере наноструктур [Cd₃Se₂(AcCys)₂]_∞ с фиксированной толщиной, как показано на рис. 95(в, г). Зависимость спектров КД от поперечных размеров листов показывает значительный рост сигнала КД увеличением латерального размера наноструктуры. При сохранении основных особенностей спектров КД увеличение латеральных размеров от 100 до 400 нм приводит к монотонному увеличению интенсивности полос КД и, соответственно, фактора диссимметрии примерно на порядок. Рассчитанные величины фактора диссимметрии для различных полос КД наноструктур $[Cd_3Se_4(AcCys)_2]_{\infty}$ с варьируемым латеральным размером представлены в табл. 13. Интересно, что спектральное положение полос кругового дихроизма с увеличением латерального размера смещается примерно на 6 нм в красную область. Это наблюдение коррелирует с уменьшением энергии экситонных переходов, наблюдаемых в спектрах поглощения как для образцов [Cd₃Se₂OA₂]∞, так и для образцов [Cd₃Se₂(AcCys)₂]∞ с увеличением латеральных размеров, и должно быть адресовано увеличению механической деформации во время эффекта сворачивания.

Зависимости величины кругового дихроизма как от толщины, так и от поперечного размера демонстрируют сложный характер кругового дихроизма в наноструктурах [Cd_{n+1}Se_n(AcCys)₂]∞. Общий механизм возникновения хиральности в полупроводниковом ядре рассматриваемых атомно-тонких наноструктур должен быть отнесен к эффекту индуцирования хиральности при взаимодействии экситона с оптически-активными переходами в лигандах [384]. Такой механизм является общепринятым для полупроводниковых квантовых точек с хиральными лигандами [374-378]. В случае двумерных систем, с одной стороны, увеличивается доля атомов на поверхности, равно как уменьшаются расстояния для атомно-тонких популяций, как это видно для большей величины фактора диссимметрии для полупроводниковых

нанопластинок [381-382] по сравнению с квантовыми точками. С другой стороны, хиральные взаимодействия связаны с формированием свернутых наноструктур, как это было показано для хиральных графеновых наноточек [385], самособранных хиральных наноструктур из наночастиц CdTe [386] и нанолент из пластинок CdSe с хиральными лигандами [387]. Найденная в настоящей работе большая величина фактора диссимметрии подчеркивает роль атомарной толщины наноструктур, что должно усиливать гибридизацию хиральных лигандов и остова полупроводника. Помимо толщины, на увеличение интенсивности полос КД влияет увеличение латеральных размеров наноструктур. Ранее было продемонстрировано усиление эффекта КД с увеличением длины наностержней CdSe за счет анизотропной связи молекулярного диполя и анизотропного диполя экситонных переходов в наностержнях [382]. Можно предположить важную роль сворачивания наноструктур в достижении высоких значений фактора диссимметрии для нанолистов $[Cd_3Se_4(AcCys)_2]_{\infty}$. Смещение протяженных спектрального положения полос КД с увеличением латеральных размеров нанолистов сворачивания. подтверждает вклад предпочтительного Сворачивание нанолиста должно переориентировать диполь плоскости остова В полупроводника CdSe относительно молекулярного диполя AcCys, что приводит к усилению эффекта кругового дихроизма. Этот вывод согласуется с топологической моделью спектров КД наноструктур, предложенной в [388], а также с наблюдением оптической активности в зависимости от направления сворачивания скрученных нанолент и спиралей CdTe [386].

Для доказательства данной гипотезы мы предположили, что эффект увеличения фактора диссимметрии при увеличении латеральных размеров исчезает для плоских нанолистов. Действительно, было обнаружено лишь незначительное влияние латерального размера на интенсивность полос КД для образцов $[Cd_6Se_3S_2(AcCys)_2]_{\infty}$. Серия наноструктур $[Cd_6Se_3S_2(AcCys)_2]_{\infty}$ с различными латеральными размерами от 100 до 400 нм является плоской (рис. 96) из-за большей толщины и, соответственно, жесткости.



Рис. 96. Обзорные изображения ПЭМ низкого разрешения образцов наноструктур [Cd₆Se₃S₂(AcCys)₂]∞ с латеральными размерами 110 нм (а) и 420 нм (б). Желтые линии очерчивают контуры плоских нанолистов прямоугольной формы.



Рис. 97. Спектры поглощения (а) и КД спектры (б) образцов наноструктур $[Cd_6Se_3S_2(AcCys)_2]_{\infty}$ с латеральными размерами 110 нм (черная линия), 240 нм (красная линия) и 420 нм (зеленая линия), с лигандом N-ацетил-L-цистеином.

Анализ хироптических свойств показал, что с увеличением латеральных размеров в спектрах КД наблюдается лишь небольшое уменьшение величины полос КД (рис. 97), в отличие от свернутых наноструктур $[Cd_3Se_2(AcCys)_2]_{\infty}$. Поведение плоских нанолистов $[Cd_6Se_3S_2(AcCys)_2]_{\infty}$ согласуется с литературными данными для хиральных нанопластинок CdSe толщиной 5.5 ML, покрытых цистеином [381], которые также являются плоскими. Таким

образом, свернутые хиральные наноструктуры [Cd_{n+1}Se_n(AcCys)₂]∞ популяции CdSe396 с атомно-тонкой толщиной 2.5 ML имеют рекордное значение фактора диссимметрии.

7.5. Заключительные замечания по разделу.

Совокупность экспериментальных данных, рассмотренных в настоящем разделе, показывает возможность контроля свойств в атомно-тонких наноструктурах $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ с n=2, 3 и 4 при изменении состава лигандов, гибридизованных с полупроводниковым остовом. Замену карбоксильного лиганда на тиолатный на базальных (001) терминальных плоскостях наноструктур удалось реализовать за счет сильного связывания серы с атомами кадмия при проведении обмена в неводных средах. Как показано, в зависимости от типа лиганда оптимальными являлись схемы обмена в неполярном растворителе гексане для HDT, межфазный перенос в высокополярный NMF для лигандов TGA и обмен в умеренно полярном TГФ в случае AcCys лиганда. Предложенные схемы обмена позволили достичь полной замены карбоксильного лиганда на тиолатный, что было доказано комплексом методов.

Обмен лигандов приводил к модификации как кристаллической структуры, так и морфологии наноструктур. Тип лиганда ответственен за контроль межатомных расстояний в наноструктурах. Замена карбоксильного лиганда на тиолатный приводила к сжатию тетрагонально-искаженной кристаллической решетки цинковой обманки в плоскости листа. Искажения кристаллической структуры имели принципиальный эффект на морфологию наноструктур – наблюдался новый эффект спонтанного сворачивания симметричных наноструктур. Показано, что в основе данного эффекта лежат деформации несоответствия полупроводник-лиганд, на границе индуцированные несоответствием посадочного размера лиганда и доступного места на базальных (001) плоскостях наноструктуры. Возникающие при этом напряжения на границе полупроводник-лиганд приводят к механической

нестабильности плоских наноструктур. Для плоских наноструктур [Cd_{n+1}Te_nOA₂]_∞ напряжений нет, на что указывает практически полное совпадение параметра *а* наноструктуры с данными для объемного CdTe. Наблюдаемая деформация сжатия при замене нативной карбоксильной группы индуцируется меньшим размером тиолатной группы. Деформация сжатия приводит к сворачиванию наноструктур [Cd_{n+1}Te_nRS₂]_∞. В случае наноструктур $[Cd_{n+1}Se_nOA_2]_{\infty}$, наоборот, наблюдается деформация приводящая к также эффекту сворачивания. Величина растяжения, посадочного места на базальной кадмиевой (001) плоскости CdSe меньше размера посадочного места для лиганда ОА. Замена лиганда ОА на тиолатный приведет к деформации сжатия: размер посадочного места для HDT меньше величины посадочного места на базальной кадмиевой (001) плоскости CdSe, что опять-таки приводит К сворачиванию. Предложенная модель подтверждается анализом радиуса сворачивания по соотношениям для бислойной модели Тимошенко: увеличение толщины и уменьшение деформации приводит к увеличению радиуса сворачивания. Одновременно принципиальна симметрия 4 для наблюдаемой структуры тетрагонально искаженной цинковой обманки, что приводит к ортогональным напряжениям на противоположных плоскостях наноструктуры. Направление сворачивания [110] можно изменять при использовании лигандов с бидентатной координацией: AcCys лиганд изменял направление сворачивания на [100].

Обмен лигандов приводил к существенной модификации оптических свойств наноструктур. Замена карбоксильного лиганда на тиолатный приводила к батохромному сдвигу полос экситонных переходов. Одной из причин уменьшения энергии экситонов является эффективное увеличение толщины делокализации экситона вследствие гибридизации тиолатного лиганда с атомами кадмия на базальных плоскостях наноструктуры, что эквивалентно увеличению толщины наноструктуры. Помимо этого эффекта, вклад вносят упругие деформации, связанные со сжатием кристаллической решетки. В то же время, использование хирального AcCys лиганда позволило

индуцировать хиральность, проявляющуюся как эффект кругового дихроизма, в полупроводниковом остове наноструктуры. Механизм возникновения хиральности в полупроводниковом ядре рассматриваемых атомно-тонких наноструктур должен быть отнесен к эффекту индуцирования хиральности при взаимодействии экситона с оптически-активными переходами в лигандах. Обнаруженное максимальное значение g-фактора диссиметрии 3×10^{-3} в случае атомно-тонкой популяции наноструктур, по-видимому, является одним из сообщалось самых высоких значений, 0 которых ранее для полупроводниковых наночастиц бинарных соединений $A^{II}B^{VI}$.

8. Заключение.

Проведенные в работе экспериментальные исследования позволяют сделать заключение физико-химических 0 закономерностях коллоидного формирования полупроводниковых наноструктур в неполярных органических средах, определяющих основные синтетические стратегии для получения наноструктур заданной формы, размера и состава. Коллоидное формирование наноструктур и наночастиц в системе ацетат кадмия (цинка) – октадецен – 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 высокой И 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 высокоэнергетических {100} граней ацетат группой либо олеиновой кислотой. Установлено, что концентрация зародышей ответственна за контроль морфологии и истощение прекурсора кадмия в результате зародышеобразования определяет переход в режим кинетического роста и задает границы между ростом сферических и разветвленных наночастиц. При реализации гетероэпитаксиального роста в условиях низкого пересыщения наблюдается преимущественное формирование эпитаксиального гетероконтакта катион-терминированных высокоэнергетических на плоскостях (100) и (111) структуры цинковой обманки и (0001) структуры вюрцита. Найденные условия роста позволили сформировать когерентный гетероконтакт в изученных наноструктурах, причем выход реакции осаждения варьировался от 6 до 78% в зависимости от типа наноструктуры. Зависимость
кристаллографического направления роста домена CdSe [0001] или $[hk\overline{h+k}0]$ для разветвленных наноструктур CdTe/CdSe от присутствия свободного лиганда олеиновой кислоты, связаное с пассивацией катионной плоскости (0001) олеиновой кислотой, позволила управлять формой синтезированных наноструктур. Неожиданно интересным оказался рост при избытке ацетата низкой относительно стехиометрической кадмия при концентраций олеиновой кислоты и низкой концентрации прекурсора халькогена. Блокирование базальных граней структуры цинковой обманки ацетатгруппами приводила к двумерному росту атомно-тонких наноструктур в результате неэквивалентности энергии образования зародышей на плоской базальной (001) грани и атомно-узких (100) и (010) гранях. Получены наноструктуры с прецизионно заданной толщиной в диапазоне 0.6-1.5 нм и латеральными размерами до 700 нм с сохранением заданной толщины путем роста на затравочных наноструктурах в условиях низкого пересыщения.

Помимо закономерного спектрального сдвига при изменении размеров, изменение формы наночастиц, создание гетерограницы полупроводник1/полупроводник2 модификация И границы лиганд/полупроводник приводило к изменению структуры экситонных переходов, что существенно расширяет возможности контроля оптических свойств. Совокупность экспериментальных данных показывает, ЧТО формирование гетерограницы полупроводник1/полупроводник2 в случае гетеропереходов типа II позволяет достичь величины спектрального сдвига до 950 мэВ, что существенно превосходит таковой для наночастиц типа ядро и перекрывает синий – ближний ИК диапазоны. Одновременно обнаружена и идентифицирована полоса СТ с переносом заряда с коэффициентом поглощения в диапазоне 10⁻³ – 10⁻⁴ М⁻¹см⁻¹ и уширением 100-250 мэВ в спектрах поглощения гетердимерных наноструктур CdSe/CdTe, CdS/ZnSe, CdTe/CdSe с гетеропереходом типа II. Отдельный интерес представляют рассмотренные в работе атомно-тонкие наноструктуры [Cd_{n+1}E_nL₂]_∞, для которых точность задания толщины в один монослой позволяет как

прецизионно задавать спектральной положение полос, так и обеспечивает рекордно узкую их ширину. Переход к двумерной электронной структуре представляется ответственным за тонкую структуру полос в УФ-области. Данные высокоэнергетические полосы, проявляющие размерный эффект, можно отнести к экситонным переходам E_1 , $E_1+\Delta_1$ и E_2 , происходящим в точках X и M двумерной зоны Бриллюэна наноструктур, соответствующим точкам L и X зоны Бриллюэна массивных кристаллов.

Отдельный интерес представляет варьирование типа лиганда, покрывающего базальные плоскости в атомно-тонких наноструктурах $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, что в настоящей работе рассмотрено на примере лигандов X-типа карбоксилатными головными И тиолатными группами. Замена карбоксильного лиганда на тиолатный, приводящая к батохромному сдвигу полос экситонных переходов, можно отнести к гибридизации тиолатного лиганда с атомами кадмия на базальных плоскостях наноструктуры и эффекту упругих деформаций, связанных со сжатием кристаллической решетки. Использование AcCys хирального лиганда позволило индуцировать хиральность в полупроводниковом остове наноструктуры. Для атомно-тонкой популяции наноструктур найденное значение фактора диссиметрии достигает рекордного для А^{II}В^{VI} значения, что представляют интерес для ряда приложений, включая распознавание стереоизомеров биологических молекул.

Необходимо выделить необычное строение атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, связанное дополнительной катионной с плоскостью относительно плоскостей халькогена, что приводит к двум терминальным базальным плоскостям (001), покрытым лигандом Х-типа, координированным с атомами кадмия. Деформации несоответствия на границе полупроводниклиганд, индуцированные несоответствием посадочного размера головной группы лиганда и доступного места на базальных (001) плоскостях механической нестабильности наноструктуры, приводят к плоских наблюдать новый эффект спонтанного наноструктур, что позволило Установлено, сворачивания. что диаметр сворачивания можно

контролировать при изменении толщины наноструктуры, в то время как направление сворачивания [110] или [100] зависит от типа лиганда на базальных плоскостях наноструктуры. Можно ожидать, что эффект спонтанного сворачивания наноструктур потенциально приведет к новым интересным явлениям. Синтетические подходы к заданию морфологии наночастиц (стержни, ленты, тетраподы и т. д.) хорошо задокументированы в литературе, однако гораздо меньше известно о контроле пространственной формы как следующем уровне архитектуры наноструктур. Использование эффекта спонтанного сворачивания может привести к новым синтетическим стратегиям для управления пространственной формой двумерных материалов, равно как может найти применение для создания наноактюаторов и молекулярных машин.

9. 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) – октадецен – 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 морфологией Показано гетероконтакта И В коллоидных системах. формирование преимущественное когерентной границы полупроводник1/полупроводник2 полярных высокоэнергетических на 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 морфологией гетероперехода И 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 $10^3 - 10^4 M^{-1}$ см⁻¹ и уширением 100-250 мэВ. Установлена линейная зависимость поглощения в УФ-диапазоне от объема полупроводниковых доменов, что может служить Ha аналитической характеристикой состава наноструктур. основе наноструктур CdTe/CdSe с системой связанных электронных переходов (размерный переход И переход с переносом заряда) реализован люминесцентный термометр логометрического типа.

4. Для нанокомпозитов на основе нанокристаллической матрицы SnO₂, сенсибилизированной 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 3·10², причем при периодическом циклировании фотоотклик стабилен до 10⁴ раз. Установлено, что зависимость фотопроводимости от времени интенсивности освещения степенным И следует законам, отвечающим разупорядоченной матрице SnO₂. Ha сильно основе широкозонный оксид@наночастицы CdSe изготовлен нанокомпозитов прототип газового сенсора для детектирования следовых концентраций 0.2-1.6 ppm NO₂, работающий при комнатной температуре при фотоактивации.

5. Разработаны методики синтеза атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]_∞ коллоидных системах, в том числе предельно тонкой популяции В $[Cd_3Se_2OA_2]_{\infty}$, а также наноструктур твердого раствора $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$, где $0 \le x \le 1$, с заданными латеральными размерами, составом, кристаллической структурой и прецизионно (с точностью 1 монослой) заданной толщиной в диапазоне 0.6-1.2 нм при блокирование роста базальных граней структуры цинковой обманки. Разработана методика роста для увеличения латеральных размеров наноструктур [Cd_{n+1}Se_nOA₂]∞ с n=2 и n=3 до 700 нм с фактором анизотропии до 1500. Комплексом методов установлено, что состав наноструктур приведенным формулам следует с целочисленными коэффициентами.

6. Установлены корреляции между размером, составом, кристаллической структурой атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]_∞ 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 размернозависимыми 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 $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, где E = Se или Te, для L = OA, HDT, TGA и 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 $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$, где 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 катионтерминированной плоскости (001) и размера посадочного места карбоксилати и тиолат-лигандов.

10. Список литературы.

1. Kovalenko M.V., Manna L., Cabot A., Hens Z., Talapin D.V., Kagan C.R., Klimov V.I., Rogach A.L., Reiss P., Milliron D.J., Guyot-Sionnnest P., Konstantatos G., Parak W.J., Hyeon T., Korgel B.A., Murray C.B., Heiss W. Prospects of nanoscience with nanocrystals. // ACS Nano, 2015, v.9, p.1012–1057.

2. Talapin D.V., Lee J.-S., Kovalenko M.V., Shevchenko E.V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. // Chem. Rev., 2010, v.110, p.389–458.

3. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки. Синтез, свойства, применение. // Успехи химии, 2016, т.85, с.1297-1312.

4. Hanifi D.A., Bronstein N.D., Koscher B.A., Nett Z., Swabeck J.K., Takano K., Schwartzberg A.M., Maserati L., Vandewal K., van de Burgt Y., Salleo A., Alivisatos A.P. Redefining near-unity luminescence in quantum dots with photothermal threshold quantum yield. // Science, 2019, v.363, p.1199-1202.

5. Mishra N., Vasavi Dutt V.G., Arciniegas M.P. Recent progress on metal chalcogenide semiconductor tetrapod-shaped colloidal nanocrystals and their applications in optoelectronics. // Chem. Mater., 2019, v.31, p.9216–9242.

6. Nasilowski M., Mahler B., Lhuillier E., Ithurria S., Dubertret B. Two-dimensional colloidal nanocrystals. // Chem. Rev., 2016, v.116, p.10934–10982.

7. Heuer-Jungemann A., Feliu N., Bakaimi I., Hamaly M., Alkilany A., Chakraborty I., Masood A., Casula M.F., Kostopoulou A., Oh E., Susumu K., Stewart M.H., Medintz I.L., Stratakis E., Parak W.J., Kanaras A.G.. The role of ligands in the chemical synthesis and applications of inorganic nanoparticles. // Chem. Rev, .2019, v.119, p.4819–4880.

8. Donega C.M.. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. // Chem. Soc. Rev., 2011, v.40, p.1512-1546.

9. Liu J., Zhang J.. Nanointerface chemistry: lattice-mismatch-directed synthesis and application of hybrid nanocrystals. // Chem. Rev., 2020, v.120, p.2123–2170.

10. Kamysbayev V., Filatov A.S., Hu H., Rui X., Lagunas F., Wang D., Klie R.F., Talapin D.V. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide Mxenes. // Science, 2020, v.369, p.979-983.

11. Oh M.H., Cho M.G., Chung D.Y., Park I., Kwon Y.P., Ophus C., Kim D., Kim M.G., Jeong B., Gu X.W., Jo J., Yoo J.M., Hong J., McMains S., Kang K., Sung Y.-E., Alivisatos

A.P., Hyeon T.. Design and synthesis of multigrain nanocrystals via geometric misfit strain. // Nature, 2020, v.577, p.359–363.

12. Duong D.L., Yun S.J., Lee Y.H. van der Waals layered materials: Opportunities and challenges. // ACS Nano, 2017, v.11, p.11803 —11830.

13. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н., Гаськов А.М. Полупроводниковые наночастицы с пространственным разделением носителей заряда: синтез и оптические свойства. // Успехи химии, 2011, v.80, p.1190-1210.

14. Дирин Д.Н. Особенности роста и оптические свойства нанокристаллов CdTe и гетероструктур на их основе // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.21 Москва 2011.

15. Георгобиани А.Н., Шейкмана М. Физика соединений AIIBVI. М: Наука, 1986. 320 с.

16. Woldena C.A. Photovoltaic manufacturing: Present status, future prospects, and research needs. // J. Vac. Sci. Technol. A, 2011, v.29, p.030801.

17. Bosio A., Pasini S., Romeo N. The history of photovoltaics with emphasis on CdTe solar cells and modules. // Coatings, 2020, v.10, p.344.

18. Adachi S. Properties of group-IV, III–V and II–VI semiconductors. // John Willey & Sons, Chichester, 2005, 408 c.

19. Авен М., Пренер Дж. Физика и химия соединений AIIBVI. М: Мир, 1970, 624

20. Yan Y., Al-Jassim M.M., Jones K.M., Wey S.H., Znag S.B. Observation and firstprinciples calculation of buried wurtzite phase in zinc-blende CdTe films. // Appl. Phys. Lett., 2000, v.77, p.1461-1463.

21. Кузнецов В.А.. Анализ фазовых диаграмм системыCdS-CdSe-CdTe. ФТП, 2010, т.44, с.1153-1156.

22. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник. М: Атомиздат, 1976, 1008

23. Бехштедт Φ., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников.М: Мир, 1990, 488.

24. Adachi S., Kimura T., Suzuki N. Optical properties of CdTe: experiment and modeling. // J. Appl. Phys., 1993, v.74, p.3435-3441.

25. Ninomiya S., Adachi S. Optical properties of cubic and hexagonal CdSe. // J. Appl. Phys., 1995, v.78, p.4681-4689.

26. Ninomiya S., Adachi S. Optical properties of wurtzite CdS. // J. Appl. Phys., 1995, v.78, p.1183-1190.

27. Adachi S., Taguchi T. Optical properties of ZnSe. // Phys.Rev.B, 1991, v.43, p.9569-9577.

28. Faraday, M. The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. // Philos. Trans. R. Soc. London, 1857, v.147, p.145–181.

29. Efros A.L., Efros Al.L Interband absorption of light in a semiconductor sphere. // Sov. Phys. Semicond., 1982, v.16, p.772-775.

30. Ekimov A.I., Onushchenko A.A. Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals. // Sov. Phys. Semicond., 1982, v.16, p.775-778.

31. Henglein A. Photochemistry of colloidal cadmium sulfide. 2. Effects of adsorbed methyl viologen and of colloidal platinum. // J. Phys. Chem., 1982, v.86, p.2291–2293.

32. Spanhel L., Haase M., Weller H., Henglein A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. // J. Am. Chem. Soc., 1987, v.109, p.5649–5655.

33. Spanhel L., Weller H., Fojtik A., Henglein A. Photochemistry of semiconductor colloids. 17. Strong luminescing CdS and CdS-Ag2S particles. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1987, v.91, p.88–94.

34. Haase M.; Weller H.; Henglein A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 26. Photoelectron emission from cadmium sulfide particles and related chemical effects. // J. Phys. Chem., 1988, v.92, p.4706–4712.

35. Rossetti R., Brus L.J. Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloids. // Phys. Chem., 1982, v.86, p.4470–4472.

36. Rossetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus L.E. Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites. // J. Chem. Phys., 1984, 80, p.4464–4469.

37. Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. // J. Chem. Phys., 1983, v.79, p.1086–1088.

38. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. // J. Am. Chem. Soc., 1993, v.115, p.8706–8715.

39. Hühn J., Carrillo-Carrion C., Soliman M.G., Pfeiffer C., Valdeperez D., Masood A., Chakraborty I., Zhu L., Gallego M., Yue Z., Carril M., Feliu N., Escudero A., Alkilany A.M., Pelaz B., del Pino Orcid P., Parak W.J.. Selected standard protocols for the synthesis, phase transfer, and characterization of inorganic colloidal nanoparticles. // Chem. Mater., 2017, v.29, p.399–461.

40. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. // J. Am. Chem. Soc., 1950, v.72, p.4847-4854.

41. Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2007, v.46, p.4630-4660.

42. Yin Y., Alivisatos A.P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. // Nature, 2005, v.437, p.664-670.

43. Peng X., Wickham J., Alivisatos A.P.. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "focusing" of size distributions. // J. Am. Chem. Soc., 1998, v.120, p.5343-5344.

44. Николенко Д.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Неизотермический высокотемпературный коллоидный синтез наночастиц CdSe. // Российские нанотехнологии, 2009, т.4, с.42-45.

45. Jones M., Kumar S., Lo S.S., Scholes G.D. Exciton trapping and recombination in type II CdSe/CdTe nanorod heterostructures. // J. Phys. Chem. C, 2008, v.112, 5423-5431.

46. Dooley C.J., Dimitrov S.D., Fiebig T. Ultrafast electron transfer dynamics in CdSe/CdTe donor–acceptor nanorods. // J. Phys. Chem. C, 2008, v.112, 12074-12076.

47. Shieh F., Saunders A.E., Korgel B.A. General shape control of colloidal CdS, CdSe, CdTe quantum rods and quantum rod heterostructures. // J. Phys. Chem. B, 2005, v.109, p.8538-8542.

48. Sun Z.H., Oyanagi H., Uehara M., Nakamura H., Yamashita K., Fukano A., Maeda H.. Study on initial kinetics of CdSe nanocrystals by a combination of in situ X-ray absorption fine structure and microfluidic reactor. // J. Phys. Chem. C., 2009, v.113, p.18608-18613.

49. Park J., Lee K.H., Galloway J.F., Searson P.C. Synthesis of cadmium selenide quantum dots from a non-coordinating solvent: growth kinetics and particle size distribution. // J. Phys. Chem. C., 2008, v.112, p.17849–17854.

51. Crouch D.J., O'Brien P., Malik M.A., Skabara P.J., S. P. Wright. A one-step synthesis of cadmium selenide quantum dots from a novel single source precursor. // Chem. Commun., 2003, v.12, p.1454-1455.

51. D.J.Milliron, S.M.Hughes, Y.Cui, L.Manna, J.Li, L.-W.Wang, A.P.Alivisatos. Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology. // Nature, 2004, v.430, 190-195.

52. Manna L., Milliron D.J., Meisel A., Scher E.C., Alivisatos A.P. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. // Nature Mater., 2003, v.2, p.382-385.

53. Talapin D.V., Nelson J.H., Shevchenko E.V., Aloni Sh., Sadtler B., Alivisatos A.P. Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. // Nano Lett., 2007, v.7, p.2951-2959.

54. Oron D., Kazes M., Banin U. Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor quantum dots. // Phys. Rev. B, 2007, v.75, p.035330.

55. Qu L.H., Peng Z.A., Peng X.G. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals. // Nano Lett., 2001, v.1, p.333-337.

56. Talapin D.V., Koeppe R., Gotzinger S., Kornowski A., Lupton J.M., Rogach A.L., Benson O., Feldman J., Weller H. Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. // Nano Lett., 2003, v.3, p.1677-1681.

57. Peng Z.A., Peng X.. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. // J. Am. Chem. Soc., 2001, v.123, p.183–184.

58. Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. // J. Am. Chem. Soc.,2000, v.122, p.12700-12706.

59. Talapin D.V., Haubold S., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M., Weller H. A Novel organometallic synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals. // J. Phys. Chem. B, 2001, v.105, p.2260-2263.

60. Manna L., Scher E.C., Li L.-Sh., Alivisatos A.P. Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods. // J. Am. Chem. Soc., 2002, v. 124, p.7136-7145.

61. Brennan J.G., Siegrist T., Carroll P.J., Stuczynski S.M., Reynders P., Brus L.E., Steigerwald M.L. Bulk and nanostructure Group II-VI compounds from molecular organometallic precursors. // *Chem. Mater.*, 1990, v.2, p.403-409.

62. Li Z.; Ji Y.; Xie R.; Grisham S.Y., Peng, X. Correlation of CdS nanocrystal formation with elemental sulfur activation and its implication in synthetic development. J. Am. Chem. Soc., 2011, v.133, p.17248–17256.

63. Bullen C.; van Embden J., Jasieniak J., Cosgriff J.E., Mulder R.J.; Rizzardo E., Gu M., Raston C.L. High activity phosphine-free selenium precursor solution for semiconductor nanocrystal growth. // Chem. Mater., 2010, v.22, p.4135–4143.

64. Li L.S., Pradhan N., Wang Y., Peng X.. High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors. // Nano Lett., 2004, v.4, p.2261-2264.

65. Pradhan N., Peng X.. Efficient and color-tunable mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry. // J. Am. Chem. Soc., 2007, v.129, p.3339-3347.

66. Pradhan N., Goorskey D., Thessing J., Peng X. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals. // J. Am. Chem. Soc. 2005, v.127, p.17586-17587.

67. Hines M.A., Guyot-Sionnest P. Bright UV-blue luminescent colloidal ZnSe Nanocrystals. // J. Phys. Chem. B, 1998, v.102, p.3655-3657.

68. Xie Y., Carbone L., Nobile C., Grillo V., D'Agostino S., Della Sala F., Giannini C., Altamura D., Oelsner C., Kryschi C., Cozzoli P.D. Metallic-like stoichiometric copper sulfide nanocrystals: phase- and shape-selective synthesis, near-infrared surface plasmon resonance properties, and their modeling. // ACS Nano, 2013, v.7, p.7352–7369.

69. Wei Y., Yang J., Lin A.W.H., Ying J.Y. Highly reactive se precursor for the phosphine-free synthesis of metal selenide nanocrystals. // Chem. Mater., 2010, v.22, p.5672–5677.

70. Y. Liu, D. Yao, L. Shen, H. Zhang, X. Zhang, B. Yang. Alkylthiol-enabled Se powder dissolution in oleylamine at room temperature for the phosphine-free synthesis of copper-based quaternary selenide nanocrystals. // J. Am. Chem. Soc., 2012, v.134, p.7207–7210.

71. Sowers K.L., Swartz B., Krauss T.D. Chemical mechanisms of semiconductor nanocrystal synthesis. // Chem. Mater., 2013, v.25, p.1351–1362.

72. García-Rodríguez R., Hendricks M.P., Cossairt B.M., Liu H., Owen J.S. Conversion reactions of cadmium chalcogenide nanocrystal precursors. // Chem. Mater., 2013, v.25, p.1233–1249.

73. Liu H.T., Owen J.S., Alivisatos A. P. Mechanistic study of precursor evolution in colloidal group ii–vi semiconductor nanocrystal synthesis. // J. Am. Chem. Soc., 2007, v.129, p.305–312.

74. Owen J. S., Park J., Trudeau P.-E., Alivisatos A.P. Reaction chemistry and ligand exchange at cadmium–selenide nanocrystal surfaces. // J. Am. Chem. Soc., 2008, v.130, p.12279–12281.

75. Owen J. S., Chan E.M., Liu H., Alivisatos A.P. Reaction chemistry and ligand exchange at cadmium–selenide nanocrystal surfaces. // J. Am. Chem. Soc., 2010, v.132, p.18206–18213.

76. Steckel J.S., Yen B.K.H., Oertel D.C., Bawendi M.G. On the mechanism of lead chalcogenide nanocrystal formation. // J. Am. Chem. Soc., 2006, v.128, p.13032–13033.

77. Evans C.M., Evans M.E., Krauss T.D. Mysteries of TOPSe revealed: insights into quantum dot nucleation. // J. Am. Chem. Soc., 2010, v.132, p.10973–10975.

78. Guo Y.J., Marchuk K., Sampat S., Abraham R., Fang N., Malko A.V., Vela J. Unique challenges accompany thick-shell CdSe/nCdS (n > 10) nanocrystal synthesis. J. Phys. Chem. C., 2012, v.116, p.2791–2800.

79. van Embden J., Chesman A.S.R., Jasieniak J.J. The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals. // Chem. Mater., 2015, v.27, p.2246–2285.

80. Yang Y.A, Wu H., Williams K.R., Cao Y.C.. Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection. // Angew. Chem., Int. Ed., 2005, v.44, p.6712–6715.

81. Ouyang J., Vincent M., Kingston D., Descours P., Boivineau T., Zaman Md.B., Wu X., Yu K. Noninjection, one-pot synthesis of photoluminescent colloidal homogeneously alloyed CdSeS quantum dots. // J. Phys. Chem. C., 2009, v.113, p.5193–5200.

82. Jia J., Tian J., Mi W., Tian W., Liu X., Dai J., Wang X. Growth kinetics of CdSe nanocrystals synthesized in liquid paraffin via one-pot method. // J. Nanopart. Res., 2013, v.15, p.1724.

83. E. Park, J. Ryu, Y. Choi, K.-J. Hwang, R. Song. Photochemical properties and shape evolution of CdSe QDs in a non-injection reaction. // Nanotechnology, 2013, v.24, p.145601.

84. Zhu C.-Q., Wang P., Wang X., Li Y. Facile phosphine-free synthesis of CdSe/ZnS Core/Shell nanocrystals without precursor injection. // Nanoscale Res. Lett., 2008, v.3, p.213.

85. Zhuang Z., Lu X., Peng Q., Li Y. A facile "dispersion–decomposition" route to metal sulfide nanocrystals. // Chem. Eur. J., 2011, v.17, p.10445 – 10452.

86. Liu Y., Tang Y., Y.Ning, Li M., Zhang H., Yanga B. "One-pot" synthesis and shape control of ZnSe semiconductor nanocrystals in liquid paraffin. // J. Mater. Chem., 2010, v.20, p.4451-4458.

87. Zhang J., Sun K., Kumbhar A., Fang J. Shape-control of ZnTe nanocrystal growth in organic solution. // J. Phys. Chem. C, 2008, v.112, p.5454–5458.

88. Zhong H., Zhou Y., Ye M., He Y., Ye J., He C., Yang C., Li Y. Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS₂ nanocrystals. Chem. Mater., 2008, v.20, p.6434–6443.

89. Liao H.-C., Jao M.-H., Shyue J.-J., Chenc Y.-F., Su W.-F. Facile synthesis of wurtzite copper–zinc–tin sulfidenanocrystals from plasmonic djurleite nucle. // J. Mater. Chem. A, 2013, v.1, p.337–341.

90. Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов // Успехи химии, 2014, Т. 83, Стр. 1204-1222.

91. Choi C.L., Alivisatos A.P. From artificial atoms to nanocrystal molecules: preparation and properties of more complex nanostructures. // .Annu. Rev. Phys. Chem., 2010, v.61, p.369–389.

92. Carbone L, Kudera S, Carlino E, Parak WJ, Giannini C, Cingolani R., Manna L. Multiple wurtzite twinning in CdTe nanocrystals indicued by methylphosphonic acid. // J. Am. Chem. Soc., 2005, v.128, p.748–755.

93. Yu W.W., Wang Y.A., Peng X. Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals. // Chem. Mater., 2003, v.15, p.4300–4308.

94. Li L., Hu J., Yang W., Alivisatos A.P. Band gap variation of size- and shapecontrolled colloidal CdSe quantum rods. // Nano Lett., 2001, v.1, p.349-351. 95. Katz D., Wizansky T., Millo O., Rothenberg E., Mokari T., Banin U. Size-dependent tunneling and optical spectroscopy of CdSe quantum rods. // Phys.Rev. Lett., 2002, v.89, p.086801.

96. Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. // J. Am. Chem. Soc., 2000, v.122, p.12700-12706.

97. Shieh F., Saunders A.E., Korgel B.A. general shape control of colloidal CdS, CdSe, CdTe quantum rods and quantum rod heterostructures. // J. Phys. Chem. B, 2005, v.109, p.8538-8542.

98. Rempel J.Y., Trout B.L., Bawendi M.G., Jensen K.F. Density functional theory study of ligand binding on CdSe (0001), (000-1), and (1120) single crystal relaxed and reconstructed surfaces: implications for nanocrystalline growth. // J. Phys. Chem. B, 2006, v.110, p.18007-18016.

99. Puzder A., Williamson A.J., Zaitseva N., Galli G., Manna L., Alivisatos A.P. The effect of organic ligand binding on the growth of CdSe nanoparticles probed by ab initio calculations. // Nano Lett., 2004, v.4, p.2361-2365.

100. Rempel J.Y., Trout B.L., Bawendi M.G., Jensen K.F. Properties of the CdSe(0001), (0001h), and (112h0) single crystal surfaces: relaxation, reconstruction, and adatom and admolecule adsorption. // J. Phys. Chem. B, 2005, v.109, p.19320-19328.

101. Peng Z.A., Peng X. Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals. // J. Am. Chem. Soc., 2001, v.123, p.1389-1395.

102. Peng Z.A., Peng X. Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: nucleation and growth. // J. Am. Chem. Soc., 2002, v.124, p.3343-3353.

103. Jun Y.-W., Lee S.-M., Kang N.-J., Cheon J. Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system. // J. Am. Chem. Soc., 2001, v.123, p.5150–5151.

104. Pang Q., Zhao L.J., Cai Y., Nguyen D.P., Regnault N., Wang N., Yang S.H., Ge W.K., Ferreira R., Bastard G., Wang J.N. CdSe nano-tetrapods: controllable synthesis, structure analysis, and electronic and optical properties. // Chem. Mater., 2005, v.17, p. 5263-5267.

105. Asokan S., Krueger K.M., Colvin V.L., Wong M.S. Shape controlled synthesis of CdSe tetrapods using cationic surfactant ligands. // Small, 2007, v.3, p.1164-1169.

106. Nishio K., Isshiki T., Kitano M., Shiojiri M. Structureand growth mechanism of tetrapod-like ZnO particles. // Philos. Mag. A., 1997, v.76, p.889-904.

107. Zhu Y.-Ch., Bando Yo., Xue D.-F., Golberg D. Nanocable aligned ZnS tetrapod nanocrystals. // J. Am. Chem. Soc., 2003, v.125, p.16196-16197.

108. Hu J., Bando Yo., Golberg D. Sn-catalyzed thermal evaporation synthesis of tetrapod-branched ZnSe nanorod architectures. // Small, 2005, v.1, p.95-99.

109. Teng X., Yang H. Synthesis of platinum multipods: an induced anisotropic growth. // Nano Lett., 2005, v.5, p.885-891.

110. Cozzoli P.D., Snoeck E., Garcia M.A., Giannini C., Guagliardi A., Cervellino A., Gozzo F., Hernando A., Achterhold K., Ciobanu N., Parak F.G., Cingolani R., Manna L. Colloidal synthesis and characterization of tetrapod-shaped magnetic nanocrystals. // NanoLett., 2006, v.6, p.1966-1972.

111. Николенко Д.Ю., Разумов В.Ф., Бричкин С.Б. Модифицированный метод синтеза нанотетраподов CdSe путем эпитаксиального роста на зародышах. // Хим. Выс. Энергий., 2010., т.44., с. 360-364.

112. Miszta K., Dorfs D., Genovese A., Kim M.R., Manna L. Cation exchange reactions in colloidal branched nanocrystals. // ACS Nano, 2011, v.5, p.7176–7183.

113. Kanaras A.G., Sonnichsen C., Liu H., Alivisatos A.P. Controlled synthesis of hyperbranched inorganic nanocrystals with rich three-dimensional structures. // Nano Lett., 2005, v.5, p.2164-2167.

114. Carbone L., Cozzoli P.D.. Colloidal heterostructured nanocrystals: synthesis and growth mechanisms. // Nano Today, 2010, v.5, p.449–493.

115. Kundu P., Anumol E.A., Nethravathi C., Ravishankar N.. Existing and emerging strategies for the synthesis of nanoscale heterostructures. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, v.13, p.19256–19269.

116. Costi R., Saunders A.E., Banin U.. Colloidal hybrid nanostructures: a new type of functional materials. // Angew. Chem. Int. Ed., 2010, v.49, p.4878 – 4897.

117. Schartl W. Current directions in core–shell nanoparticle design. // Nanoscale, 2010, v.2, p.829–843.

118. Reiss P., Protie`re M., Li L. Core/shell semiconductor nanocrystals. // Small, 2009, v.5, p.154–168.

119. Smith A.M., Nie S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. // Acc. Chem. Res., 2010, v.43, p.190-200.

120. Li J.J., Tsay J.M., Michalet X., Weiss Sh. Wavefunction engineering: from quantum wells to near-infrared type-II colloidal quantum dots synthesized by layer-by-layer colloidal epitaxy. // Chemical Physics, 2005, v.318, p.82-90.

121. Blackman B., Battaglia D.M., Mishima T.D., Johnson M.B., Peng X.. Control of the morphology of complex semiconductor nanocrystals with a type II heterojunction, dots vs peanuts, by thermal cycling. // Chem. Mater., 2007, v.19, p.3815-3821.

122. Алесковский В.Б. О химии и технологии твердых веществ. // Ж. Прикл. Химии, 1974, т.47, с.2145.

123. Агеев, Д.А. Алесковский В.Б., Бисенгалиев Р.А., Губайдуллин В.И., Дрозд В.Е., Новиков Б.В., Савченко А.П. Молекулярное наслаивание 2D-пленок и сверхрешеток на основе А₂В₆. // Физика твердого тела, 1998, т. 40, с.820-821.

124. Li J.J., Wang Y.A., Guo W., Keay J.C., Mishima T.D., Johnson M.B., Peng X.. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using airstable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. // J. Am. Chem. Soc., 2003, v.125, p.12567-12575.

125. Boles M.A., Ling D., Hyeon T., Talapin D.V.. The surface science of nanocrystals. // Nat. Mater., 2016, v.15, p.141-153.

126. Green M.L.H. A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements. // J. Organomet. Chem., 1995, v.500, p.127–148.

127. Anderson N.C., Hendricks M.P., Choi J.J., Owen J.S. Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: spectroscopic observation of facile metal–carboxylate displacement and binding. // J. Am. Chem. Soc., 2013, v.135, p.18536–18548.

128. Owen J. The coordination chemistry of nanocrystal surfaces. // Science, 2015, v.347, p.615–616.

129. Gomes R., Hassinen A., Szczygiel A., Zhao Q., Vantomme A., Martins J.C., Hens Z. Binding of phosphonic acids to CdSe quantum dots: a solution NMR study. // J. Phys. Chem. Lett., 2011, v.2, p.145–152.

130. Pearson R.G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. // Inorg. Chem., 1988, v.27, p.734–740.

131. Hakkinen H. The gold–sulfur interface at the nanoscale. // Nature Chem., 2012, v.4, c.443–455.

132. Webber D.H., Brutchey R.L. Ligand exchange on colloidal CdSe nanocrystals using thermally labile tert-butylthiol for improved photocurrent in nanocrystal films. // J. Am. Chem. Soc., 2011, v.134, p.1085–1092.

133. Munro A.M., Plante I.J.-L., Ng M.S., Ginger D.S. Quantitative study of the effects of surface ligand concentration on CdSe nanocrystal photoluminescence. // J. Phys. Chem. C., 2007, v.111, p.6220–6227.

134. Uyeda H.T., Medintz I.L., Jaiswal J.K., Simon S.M., Mattoussi H. Synthesis of compact multidentate ligands to prepare stable hydrophilic quantum dot fluorophores. // J. Am. Chem. Soc., 2005, v.127, c.3870–3878.

135. Klimov V.I. Semiconductor and metal nanocrystals: synthesis and electronic and optical properties. // Dekker, New York, 2004.

136. Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M., Weller H. Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine– trioctylphosphine oxide– trioctylphospine mixture. // Nano Lett., 2001, v.1, p.207-211.

137. Talapin D.V., Koeppe R., Götzinger S., Kornowski A., Lupton J.M., Rogach A.L., Benson O., Feldmann J., Weller H.. Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. // Nano Lett., 2003, v.3, p.1677-1681.

138. Talapin D.V., Mekis I., Götzinger S., Kornowski A., Benson O., Weller H.. CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core- shell- shell nanocrystals. // J. Phys. Chem. B, 2004, v.108, p.18826-18831.

139. Danek M., Jensen K.F., Murray C.B., Bawendi M.G.. Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe. // Chem. Mater., 1996, v.8, p.173-180.

140. Kim S., Fisher B., Eisler H.-J., Bawendi M. Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures. // J. Am. Chem. Soc. 2003, v.125, p.11466–11467.

141. Ченг Л., Плог К.. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. М:Мир, 1989.

142. Vasko F.T., Kuznetsov A.V.. Electronic states and optical transitions in semiconductor heterostructures. Springer, New York, 1999.

143. Bastard G. Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures. EDP Sciences, 1992.

144. Van de Walle C.G., Neugebauer J. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. // Nature, 2003, v.423, p.626-628.

145. Romeo N., Bosio A., Canevari V., Podesta A, Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells. // Solar Energy, 2004, v.77, p.795–801.

146. Piryatinski A., Ivanov S.A., Treiak S., Klimov V.I. Effect of quantum and dielectric confinement on the exciton-exciton interaction energy in type ii core/shell semiconductor nanocrystals. // Nano Lett., 2007, v.7, p.108-115.

147. Ivanov S.A., Nanda J., Piryatinski A., Achermann M., Balet L.P., Bezel I.V., Anikeeva P.O., Tretiak S., Klimov V.I. Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: towards lasing in the single-exciton regime. // J. Phys. Chem. B, 2004, v.108, p.10625-10630.

148. Klimov V.I., Ivanov S.A., Nanda J., Achermann M., Bezel I., McGuire J.A., Piryatinski A.. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. // Nature, 2007, v.447, p.441-446.

149. Nanda J., Ivanov S.A., Htoon H., Bezel I., Piryatinski A., Tretiak S., Klimov V.I. Absorption cross sections and auger recombination lifetimes in inverted core-shell nanocrystals: implications for lasing performance. // J. Appl. Phys., 2006, v.99, p.034309.

150. Balet L.P., Ivanov S.A., Piryatinski A., Achermann M., Klimov V.I. Inverted core/shell nanocrystals continuously tunable between type-i and type-ii localization regimes. // Nano Lett., 2004, v.4, p.1485-1488.

151. Smith A.M., Mohs A.M., Nie Sh.. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain. // Nature Nanotechnology, 2009, v.4, p.56-63.

152. Smith A., Nie Sh. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. // Acc.Chem. Res., 2010, v.43, p.190-200.

153. Yuan C.L., Cai H., Lee P.S., Guo J., He J. Tuning photoluminescence of Ge/GeO₂ core/shell nanoparticles by strain. // J. Phys. Chem. C, 2009, v.113, 19863-19866.

154. Ivanov S.A., Piryatinski A., Nanda J., Tretiak S., Zavadil K.R., Wallace W.O., Werder D., Klimov V.I.. Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties. // J. Am. Chem. Soc., 2007, v.129, p.11708-11719

155. Schops O., Thomas N.Le, Woggon U., Artemyev M.V. Recombination dynamics of CdTe/CdS core-shell nanocrystals. // J. Phys. Chem. B, 2006, v.110, p.2074-2079.

156. Li J.J., Tsay J.M., Michalet X., Weiss Sh. Wavefunction engineering: from quantum wells to near-infrared type-ii colloidal quantum dots synthesized by layer-by-layer colloidal epitaxy. // Chemical Physics, 2005, v.318, p.82-90.

157. Oron D., Kazes M., Banin U. Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor quantum dots. // Phys. Rev. B, 2007, v.75, p.035330.

158. Scholes G.D., Jones M., Kumar S. Energetics of photoinduced electron-transfer reactions decided by quantum confinement. // J. Phys. Chem. C., 2007, v.111, p.13777–13785.

159. Dooley C.J., Dimitrov S.D., Fiebig T. Ultrafast electron transfer dynamics in cdse/cdte donor-acceptor nanorods. // J. Phys. Chem. C, 2008, v.112, p.12074-12076.

160. Chuang C.-H., Lo S.S., Scholes G.D., Burda C.. Charge separation and recombination in CdTe/CdSe core/shell nanocrystals as a function of shell coverage: probing the onset of the quasi type-ii regime. // J. Phys. Chem. Lett., 2010, v.1, p.2530–2535.

161. Lo S.S., Khan Y., Jones M., Scholes G.D. Temperature and solvent dependence of CdSe/CdTe heterostructure nanorod spectra. // J. Chem. Phys., 2009, v.131, p.084714

162. Lo S.S., Mirkovic T., Chuang C.-H., Burda C., Scholes G.D. Emergent properties resulting from type-ii band alignment in semiconductor nanoheterostructures. // Adv. Mater., 2011, v.23, p.180–197.

163. Mahler B., Spinicelli P., Buil S., Quelin X., Hermier J.-P., Dubertret B. Towards non-blinking colloidal quantum dots. // Nat. Mater., 2008, v.7, p.659-664

164. Chen Y., Vela J., Htoon H., Casson J.L., Werder D.J., Bussian D.A., Klimov V.I., Hollingsworth J.A.. "Giant" multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. // J. Am. Chem. Soc., 2008, v.130, p.5026–5027.

165. Nan W., Niu Y., Qin H., Cui F., Yang Y., Lai R., Lin W., Peng X.. Crystal structure control of zinc-blende CdSe/CdS core/shell nanocrystals: synthesis and structure-dependent optical properties. // J. Am. Chem. Soc., 2012, v.134, p.19685–19693

166. Nasilowski M., Spinicelli P., Patriarche G., Dubertret B., Gradient CdSe/CdS quantum dots with room temperature biexciton unity quantum yield. Nano Lett., 2015, v.15, p.3953–3958

167. Kundu J., Ghosh Y., Dennis A.M., Htoon H., Hollingsworth J.A. Giant nanocrystal quantum dots: stable down-conversion phosphors that exploit a large stokes shift and efficient shell-to-core energy relaxation. // Nano Lett., 2012, v.12, p.3031–3037

168. Brovelli S., Bae W.K., Galland C., Giovanella U., Meinardi F., Klimov V.I.. Dualcolor electroluminescence from dot-in-bulk nanocrystals. // Nano Lett., 2014, v.14, p. 486– 494

169. García-Santamaría F., Brovelli S., Viswanatha R., Hollingsworth J.A., Htoon H., Crooker S.A., Klimov V.I.. Breakdown of volume scaling in auger recombination in CdSe/CdS heteronanocrystals: The role of the core-shell interface. // Nano Lett., v.2011, p.687–693

170. García-Santamaría F., Chen Y., Vela J., Schaller R.D., Hollingsworth J.A, Klimov V.I. Suppressed auger recombination in "giant" nanocrystals boosts optical gain performance. // Nano Lett., 2009, v.9, p.3482-3488.

171. Fiore A., Mastria R., Lupo M.G., Lanzani G., Giannini C., Carlino E., Morello G., De Giorgi M., Li Y., Cingolani R., Manna L. Tetrapod-shaped colloidal nanocrystals of II-VI semiconductors prepared by seeded growth. // J. Am. Chem. Soc., 2009, v.131, 2274-2282.

172. Zhong H., Scholes G.D. Shape tuning of type II CdTe-CdSe colloidal nanocrystal heterostructures through seeded growth. // J. Am. Chem. Soc., 2009, v.131, p.9170-9171.

173. Morello G., Sala F.D., Carbone L., Manna L., Maruccio G., Cingolani R., Giorgi. M.De. Intrinsic optical nonlinearity in colloidal seeded grown CdSe/CdS nanostructures: Photoinduced screening of the internal electric field. // Phys. Rev. B., 2008, v.78, p.195313.

174. Kraus R.M., Lagoudakis P.G., Rogach A.L., Talapin D.V., Weller H., Lupton J.M., Feldmann J.. Room-temperature exciton storage in elongated semiconductor nanocrystals. Phys. Rev. Lett., 2007, v.98, p.017401.

175. Müller J., Lupton J.M., Lagoudakis P.G., Schindler F., Koeppe R., Rogach A.L., Feldmann J.,. Talapin D.V, Weller H. Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement. Nano Lett., 2005, v.5, p.2044-2049. 176. Dingle R., Wiegmann W., Henry C.H. Quantum states of confined carriers in very thin AlxGa1-xAs-GaAs-AlxGa1-xAs heterostructures. // Phys. Rev. Letters, 1974, v.33, p.827-830.

177. Esaki L. A bird's-eye view on the evolution of semiconductor superlattices and quantum wells. // Journal of Quantum Electronics, 1986, v.9, p.1611-1624.

178. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. // Science, 2004, v.306, p.666-669.

179. Geim A.K. Graphene: status and prospects. // Science, 2009, v.324, 1530-1534.

180. Butler S.Z., Hollen S.M., Cao L., Cui Y., Gupta J.A., Gutiérrez H.R., Heinz T.F., Hong S.S., Huang J., Ismach A.F., Johnston-Halperin E., Kuno M., Plashnitsa V.V., Robinson R.D., Ruoff R.S., Salahuddin S., Shan J., Shi L., Spencer M.G., Terrones M., Windl W., Goldberger J.E.. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene, // ACS Nano, 2013, v.7, p.2898–2926.

181. Andoshe D.M., Jeon J.M., Kim S.Y., Jang H.W.. Two-dimensional transition metal dichalcogenides nanomaterials for solar water splitting. // Electron. Mater. Lett., 2015, v.11, p.323–335.

182. Xia F., Wang H., Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. // Nature Communications, 2014, v.5, p.4458.

183. Liu H., Neal A. T., Zhu Z., Luo Z., Xu X., Tománek D., Ye P. D. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. // ACS Nano, 2014, v.8, p.4033–4041.

184. Anasori B., Lukatskaya M.R., Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. // Nature Rev. Mater., 2017, v.2, p.1.

185. Gogotsi Y., Anasori B. The Rise of MXenes. // ACS Nano, 2019, v.13, p.8491– 8494.

186. Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Golberg D. Low-dimensional boron nitride nanomaterials. // Mater. Today., 2012, v.15, p.256-265.

187. Ou J.Z., Ge W., Carey B., Daeneke T., Rotbart A., Shan W., Wang Y., Fu Z., Chrimes A.F., Wlodarski W., Russo S.P., Li Y.X., Kalantarzadeh K.. Physisorption-based charge transfer in two-dimensional SnS₂ for selective and reversible NO₂ gas sensing. // ACS Nano, 2015, v.9, p.10313-10323.

188. Zhou Y., Nie Y., Liu Y., Yan K., Hong J., Jin C., Zhou Y., Yin J., Liu Z., Peng H.. Epitaxy and photoresponse of two-dimensional GaSe crystals on flexible transparent mica sheets. // ACS Nano, 2014, v.8, p.1485–1490.

189. Alsaif A., Field M.R., Murdoch B.J., Daeneke T., Latham K., Chrimes A.F., Zoolfakar A.S., Russo S.P., Ou J.Z., Kalantarzadeh K. Substoichiometric two-dimensional molybdenum oxide flakes: a plasmonic gas sensing platform. // Nanoscale, 2014, v.6, p.12780-12791.

190. Ma R., Sasaki T. Nanosheets of Oxides and hydroxides: ultimate 2D charge-bearing functional crystallites. // Adv. Mater., 2010, v.22, p.5082–5104.

191. Osada M., Sasaki T. Two-dimensional dielectric nanosheets: novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks. // Adv. Mater., 2012, v.24, p.210–228.

192. Osada M., Sasaki T. Exfoliated oxide nanosheets: new solution to nanoelectronics.// J. Mater. Chem., 2009, v.19, p.2503–2511.

193. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme. // Nature, 2005, v.438, p.197-200.

194. Mak K.F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T.F. Atomically thin MoS₂: A new directgap semiconductor. // Phys. Rev. Lett., 2010, v.105, p.136805.

195. Withers F., Del Pozo-Zamudio O., Mishchenko A., Rooney A.P., Gholinia A., Watanabe K., Taniguchi T., Haigh S.J., Geim A.K., Tartakovskii A.I., Novoselov K.S.. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. // Nat. Mater., 2015, v.14, p.301-306.

196. Yu W.J., Liu Y., Zhou H., Yin A., Li Z., Huang Y., Duan X. Highly efficient gatetunable photocurrent generation in vertical heterostructures of layered materials. // Nat. Nanotechnol., 2013, v.8, p.952-958.

197. Wu W., Wang L., Li Y., Zhang F., Lin L., Niu S., Chenet D., Zhang X., Hao Y., Heinz T.F., Hone J., Wang Z.L.. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics. // Nature, 2014, v.514, p.470-474.

198. Britnell L., Ribeiro R.M., Eckmann A., Jalil R., Belle B.D., Mishchenko A., Kim Y.-J., Gorbachev R.V., Georgiou T., Morozov S.V., Grigorenko A.N., Geim A.K., Casiraghi C., Castro Neto A.H., Novoselov K.S. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films. // Science, 2013, v.340, p.1311-1314.

199. Britnell L., Gorbachev R.V., Jalil R., Belle B.D., Schedin F., Mishchenko A., Georgiou T., Katsnelson M.I., Eaves L., Morozov S.V., Peres N.M.R., Leist J., Geim A.K., Novoselov K.S., Ponomarenko L.A.. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures. // Science, 2012, v.335, p.947-950.

200. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A., Single-layer MoS₂ transistors. // Nat. Nanotechnol., 2011, v.6, p.147–150.

201. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A K. Two-dimensional atomic crystals. // PNAS, 2005, v.102, p.10451-10453.

202. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N. Liquid exfoliation of layered materials. // Science, 2013, v.340, p.1226419–1226419.

203. Sun Y., Sun Z., Gao S., Cheng H., Li Q., Piao J., Yao T., Wu C., Hu S., Wei S., Xie Y. Fabrication of flexible and freestanding zinc chalcogenide single layers. // Nat. Commun., 2012, v.3, p.1057.

204. Murphy C.J., Sau T.K., Gole A.M., Orendorff C.J., Gao J., Gou L., Hunyadi S.E., Li T. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. // J. Phys. Chem. B., 2005, v.109, p.13857–13870.

205. Lofton C., Sigmund W. Mechanisms controlling crystal habits of gold and silver colloids. // Adv. Funct. Mater., 2005, v.15, p.1197–1208.

206. Yoo D., Kim M., Jeong S., Han J., Cheon J. Chemical synthetic strategy for singlelayer transition-metal chalcogenides. // J. Am. Chem. Soc., 2014, v.136, p.14670–14673.

207. Jung W., Lee S., Yoo D., Jeong S., Miró P., Kuc A., Heine T., Cheon J. Colloidal synthesis of single-layer MSe_2 (M = Mo, W) nanosheets via anisotropic solution-phase growth approach. //J. Am. Chem. Soc., 2015, v.137, p.7266–7269.

208. Sokolikova M.S., Mattevi C. Direct synthesis of metastable phases of 2D transition metal dichalcogenides. // Chem. Soc. Rev., 2020, v.49, p.3952-3980.

209. Seo J.W., Jang J.T., Park S.W., Kim C., Park B., Cheon J. Two-dimensional SnS₂ nanoplates with extraordinary high discharge capacity for lithium ion batteries. // Adv. Mater., 2008, v.20, p.4269–4273.

210. Vaughn D.D., In S.-I., Schaak R.E. A Precursor-limited nanoparticle coalescence pathway for tuning the thickness of laterally-uniform colloidal nanosheets: The case of SnSe. // ACS Nano, 2011, v.5, p.8852–8860.

211. Vaughn D.D., Patel R.J., Hickner M., Schaak R.E. Single-crystal colloidal nanosheets of GeS and GeSe. // J. Am. Chem. Soc., 2010, v.132, p.15170–15172.

212. Schliehe C., Juarez B.H., Pelletier M., Jander S., Greshnykh D., Nagel M., Meyer A., Foerster S., Kornowski A., Klinke C., Weller H.. Ultrathin PbS sheets by twodimensional oriented attachment. // Science, 2010, v.329, p.550–553.

213. Dogan S., Bielewicz T., Cai Y., Klinke C. Field–effect transistors made of individual colloidal PbS nanosheets. // Appl. Phys. Lett., 2012, v.101, p.073102.

214. Jiang Z., Bhandari G.B., Premathilaka S.M., Khan S., Dimick D.M., Stombaugh C., Mandell A., He Y., Peter L. H., Sun L. Growth of colloidal PbS nanosheets and the enhancement of their photoluminescence. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, v.17, p.23303–23307.

215. Tang Z., Zhang Z., Wang Y., Glotzer S.C., Kotov N.A. Self-assembly of CdTe nanocrystals into free-floating sheets. // Science, 2006, v.314, p.274–278.

216. Yang J., Son J.S., Yu J.H., Joo J., Hyeon T. Advances in the colloidal synthesis of two-dimensional semiconductor nanoribbons. // Chem. Mater., 2013, v.25, p.1190–1198.

217. Wang F., Wang Y., Liu Y.-H., Morrison P.J., Loomis R.A., Buhro W.E.. Twodimensional semiconductor nanocrystals: properties, templated formation, and magic-size nanocluster intermediates. // Acc. Chem. Res., 2015, v.48, p.13–21

218. Bouet C., Tessier M.D., Ithurria S., Mahler B., Nadal B., Dubertret B. Flat colloidal semiconductor nanoplatelets. // Chem. Mater., 2013, v.25, p.1262–1271.

219. Lhuillier E., Pedetti S., Ithurria S., Nadal B., Heuclin H., Dubertret B.. Twodimensional colloidal metal chalcogenides semiconductors: synthesis, spectroscopy, and applications. // Acc. Chem. Res., 2015, v.48, p.22–30.

220. Joo J., Son J.S., Kwon S.G., Yu J.H., Hyeon T. Low temperature solution phase synthesis of quantum well-structured CdSe nanoribbons. // J. Am. Chem. Soc., 2006, v.128, p.5632–5633.

221. Liu Y.-H., Wang F., Wang Y., Gibbons P.C., Buhro W.E. Lamellar assembly of cadmium selenide nanoclusters into quantum belts. // J. Am. Chem. Soc., 2011, v.133, p.17005–17013.

222. Liu Y.-H., Wayman V. L., Gibbons P.C., Loomis R.A., Buhro W.E. Origin of high photoluminescence efficiencies in CdSe quantum belts. // Nano Lett., 2010, v.10, p.352–357.

223. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level. // J. Am. Chem. Soc., 2008, v.130, p.16504–16505.

224. Ithurria S., Tessier M.D., Mahler B., Lobo R.P.S.M., Dubertret B., Efros Al.L Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. // Nat. Mater., 2011, v.10, p.936–941.

225. Yu S.H., Yoshimura M. Shape and phase control of ZnS nanocrystals: template fabrication of wurtzite ZnS single-crystal nanosheets and ZnO flake-like dendrites from a lamellar molecular precursor ZnS·(NH₂CH₂CH₂NH₂)_{0.5}. // Adv. Mater., 2002, v.14, p.296-300

226. Son J.S., Wen X.D., Joo J., Chae J., Baek S., Park K., Kim J.H., An K., Yu J.H., Kwon G., Choi S.H., Wang Z., Kim Y.W., Kuk Y., Hoffmann R., Hyeon T. Large-scale soft colloidal template synthesis of 1.4 nm thick CdSe nanosheets. // Angew. Chem., 2009, v.121, p.6993-6996.

227. Hines C.C., Reichert W.M., Griffin S.T., Bond A.H., Snowwhite P.E., Rogers R.D. Exploring control of cadmium halide coordination polymers via control of cadmium (II) coordination sites utilizing short multidentate ligands. // J. Mol. Struct., 2006, v.796, p.76-85.

228. Son J.S., Park K., Kwon S.G., Yang J., Choi M.K., Kim J., Yu J.H., Joo J., Hyeon T. Dimension-controlled synthesis of CdS nanocrystals: from 0D quantum dots to 2D nanoplates. // Small, 2012, v.8, p.2394-2402.

229. Yu J.H., Liu X., Kweon K.E., Joo J., Park J., Ko K.-T., Lee D.W., Shen S., Tivakornsasithorn K., Son J.S., Park J.-H., Kim Y.-W., Hwang G. S., Dobrowolska M., Furdyna J.K., Hyeon T. Giant zeeman splitting in nucleation-controlled doped CdSe:Mn²⁺ quantum nanoribbons. // Nat. Mater., 2010, v.9, p.47–53.

230. Glennon J.J., Tang R., Buhro W.E., Loomis R.A. Synchronous photoluminescence intermittency (blinking) along whole semiconductor quantum wires. // Nano Lett., 2007, v.7, p.3290–3295.

231. Wang F.D., Buhro W. E. An easy shortcut synthesis of size-controlled bismuth nanoparticles and their use in the sls growth of high-quality colloidal cadmium selenide quantum wires. // Small, 2010, v.6, p.573–581.

232. Wang Y., Liu Y.-H., Zhang Y., Wang F., Kowalski P.J., Rohrs H.W., Loomis R.A., Gross M.L., Buhro W.E. Isolation of the magic-size CdSe nanoclusters [(CdSe)₁₃(n-

octylamine)₁₃] and [(CdSe)₁₃(oleylamine)₁₃]. // Angew. Chem., Int. Ed., 2012, v.51, p.6154–6157.

233. Ithurria S., Bousquet G., Dubertret B. Continuous transition from 3D to 1D confinement observed during the formation of CdSe nanoplatelets. // J. Am. Chem. Soc., 2011, v.133, p.3070-3077.

234. Li Z., Peng X. Size/shape-controlled synthesis of colloidal CdSe quantum disks: Ligand and temperature effects. // J. Am. Chem. Soc., 2011, v.133, p.6578-6586.

235. Li Z., Qin H., Guzun D., Benamara M., Salamo G., Peng X. Uniform thickness and colloidal-stable CdS quantum disks with tunable thickness: synthesis and properties. // Nano. Res., 2012, 5, 337-351.

236. Pedetti S., Nadal B., Lhuillier E., Mahler B., Bouet C., Abecassis B., Xu X., Dubertret B. Optimized synthesis of CdTe nanoplatelets and photoresponse of CdTe nanoplatelets films. // Chem. Mater., 2013, v.25, p.2455–2462.

237. Bouet C., Mahler B., Nadal B., Abecassis B., Tessier M.D., Ithurria S., Xu X., Dubertret B. Two-dimensional growth of CdSe nanocrystals, from nanoplatelets to nanosheets. // Chem. Mater., 2013, v.25, p.639-645.

238. Christodoulou S., Climente J.I., Planelles J., Brescia R., Prato M., Martín-García B., Khan A.H., Moreels I. Chloride-induced thickness control in CdSe nanoplatelets. // Nano Lett., 2018, v.18, p.6248–6254.

239. Cho W., Kim S., Coropceanu I., Srivastava V., Diroll B.T., Hazarika A., Fedin I., Galli G., Schaller R.D., Talapin D.V. Direct synthesis of six-monolayer (1.9 nm) thick zinc-blende CdSe nanoplatelets emitting at 585 nm. // Chem. Mater., 2018, v.30, p.6957–6960.

240. Tessier M.D., Javaux C., Maksimovic I., Loriette V., Dubertret B. Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets. // ACS Nano, 2012, v.6, p.6751-6758.

241. Achtstein A.W., Schliwa A., Prudnikau A., Hardzei M., Artemyev M.V., Thomsen C., Woggon U.. Electronic structure and exciton–phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets. // Nano Lett., 2012, v.12, p.3151–3157.

242. Scott R., Achtstein A.W., Prudnikau A.V., Antanovich A., Siebbeles L.D.A., Artemyev M., Woggon U.. Time-resolved stark spectroscopy in CdSe nanoplatelets: exciton binding energy, polarizability, and field-dependent radiative rates. // Nano Lett. 2016, v.16, p.6576–6583.

243. Biadala L., Liu F., Tessier M.D., Yakovlev D.R., Dubertret B., Bayer M.. Recombination dynamics of band edge excitons in quasi-two-dimensional CdSe nanoplatelets. // Nano Lett., 2014, v.14, p.1134–1139.

244. Achtstein A.W., Antanovich A., Prudnikau A., Scott R., Woggon U., Artemyev M.. Linear absorption in CdSe nanoplates: Thickness and lateral size dependency of the intrinsic absorption. // J. Phys. Chem. C., 2015, v.119, p.20156–20161.

245. Scott R., Achtstein A.W., Prudnikau A., Antanovich A., Christodoulou S., Moreels I., Artemyev M., Woggon. U. Two photon absorption in II–VI semiconductors: the influence of dimensionality and size. // Nano Lett., 2015, v.15, p.4985–4992.

246. Peng X., Schlamp M.C., Kadavanich A.V., Alivisatos A.P. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. // J. Am. Chem. Soc., 1997, v.119, p.7019-7029.

247. Qu L., Peng X.. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. // J. Am. Chem. Soc., 2002, v.124, p.2049–2055.

248. Mahler B., Nadal B., Bouet C., Patriarche G., Dubertret B. Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets. / J. Am. Chem. Soc., 2012, v.134, p.18591-1598.

249. Ithurria S., Talapin D.V. Colloidal atomic layer deposition (c-ALD) using selflimiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media. // J. Am. Chem. Soc., 2012, v.134, p.18585–18590.

250. Tessier M.D., Mahler B., Nadal B., Heuclin H., Pedetti S., Dubertret B. Spectroscopy of colloidal semiconductor core/shell nanoplatelets with high quantum yield. // Nano Lett., 2013, v.13, p.3321–3328.

251. Tessier M.D., Spinicelli P., Dupont D., Patriarche G., Ithurria S., Dubertret B. Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets. // Nano Lett., 2014, v.14, p.207–213.

252. Pedetti S., Ithurria S., Heuclin H., Patriarche G., Dubertret B. Type-II CdSe/CdTe Core/Crown semiconductor nanoplatelets. // J. Am. Chem. Soc., 2014, v.136, p.16430–16438.

253. Prudnikau A., Chuvilin A., Artemyev M. CdSe-CdS nanoheteroplatelets with efficient photoexcitation of central CdSe region through epitaxially grown CdS wings. // J. Am. Chem. Soc., 2013, v.135, p.14476–14479.

254. Kelestemur Y., Olutas M., Delikanli S., Guzelturk B., Akgul M.Z., Demir H.V. Type-II colloidal quantum wells: CdSe/CdTe core/crown heteronanoplatelets. // J. Phys. Chem. C., 2015, v.119, p.2177–2185.

255. Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H., Dubertret B. Quasi-2D colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence. // Adv. Funct. Mater., 2014, v.24, p.295–302.

256. Lhuillier E., Pedetti S., Ithurria S., Heuclin H., Nadal B., Robin A., Patriarche G., Lequeux N., Dubertret B. Electrolyte-gated field effect transistor to probe the surface defects and morphology in films of thick CdSe colloidal nanoplatelets. // ACS Nano 2014, v.8, p.3813–3820.

257. Lhuillier E., Dayen J.-F., Thomas D.O., Robin A., Doudin B., Dubertret B. Nanoplatelets bridging a nanotrench: a new architecture for photodetectors with increased sensitivity. // Nano Lett., 2015, v.15, p.1736–1742.

258. Kunneman L.T., Tessier M.D., Heuclin H., Dubertret B., Aulin Y.V., Grozema F.C., Schins J.M., Siebbeles L.D.A.. Bimolecular auger recombination of electron-hole pairs in two-dimensional CdSe and CdSe/CdZnS core/shell nanoplatelets. // J. Phys. Chem. Lett., 2013, v.4, p.3574–3578.

259. Olutas M., Guzelturk B., Kelestemur Y., Yeltik A., Delikanli S., Demir H.V. Lateral size-dependent spontaneous and stimulated emission properties in colloidal CdSe nanoplatelets. // ACS Nano, 2015, v.9, p.5041–5050.

260. Grim J.Q., Christodoulou S., Di Stasio F., Krahne R., Cingolani R., Manna L., Moreels I. Continuous-wave biexciton lasing at room temprature using solution-processed quantum wells. // Nat. Nanotechnol., 2014, v.9, p.891–895.

261. She C., Fedin I., Dolzhnikov D.S., Demortière A., Schaller R.D., Pelton M., Talapin D.V. Low-threshold stimulated emission using colloidal quantum wells. // Nano Lett., 2014, v.14, p.2772–2777.

262. She C., Fedin I., Dolzhnikov D.S., Dahlberg P.D., Engel G.S., Schaller R.D., Talapin D.V. Red, yellow, green, and blue amplified spontaneous emission and lasing using colloidal CdSe nanoplatelets. // ACS Nano, 2015, v.9, p.9475–9485.

263. Yang Z., Pelton M., Fedin I., Talapin D.V., Waks E. A room temperature continuous-wave nanolaser using colloidal quantum wells. // Nat. Commun., 2017, v.8, p.143.

264. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsova T.A.. Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid. // Mendeleev Commun., 2004, v.14, p.169-171.

265. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Lukashin A.V., Vasiliev R.B., Tretyakov Yu.D. Nanoparticle separation by mesoporous molecular sieves. // Mendeleev Commun., 2004, v.14, p.173-174.

266. Шандрюк Г.А., Ребров А.В., Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Мерекалов А.С., Гаськов А.М.,.Тальрозе Р.В. Стабилизация наночастиц селенидакадмия в жидкокристаллическом полимере. // Высокомолекулярные соединения, серия Б, 2005, т.47, с.1879-1881.

267. Васильев Р.Б., Виноградов В.С., Дорофеев С.Г., Козырев С.П., Кучеренко И.В., Новикова Н.Н. ИК активные колебательные моды коллоидных квантовых точек CdTe, CdSe и CdTe/CdSe (ядро/оболочка) и эффекты взаимодействия. // Физика твердого тела, 2007, т.49, с.523-526.

268. Vasiliev R.B., Vinogradov V.S., Dorofeev S.G., Kozyrev S.P., Kucherenko I.V., Novikova N.N.. IR-active vibrational modes of CdTe, CdSe, and CdTe/CdSe colloidal quantum dot ensembles. // Journal of Physics: Conference Series, 2007, v.92, p.012054-012054.

269. Talroze R., Shandryuk G., Merekalov A., Bondarenko G., Rebrov A., Gaskov A., Vasil'ev R., Matukhina E.. Effect of H-bonded liquid crystal polymers on CdSe quantum dot alignment within nanocomposite. // Macromolecules,2008, v.41, p.2178-2185.

270. Ambrozevich S., Van der Auweraer M., Dirin D., Parshin M., Vasil'ev R., Vitukhnovsky A.. Hole mobility and trapping in PVK films doped with CdSe/CdS and CdSe quantum dots. // Journal of Russian Laser Research, 2008, v.29, p.526-537.

271. Zdobnova T.A., Dorofeev S.G., Tananaev P.N., Vasiliev R.B., Balandin T.G., Edelweiss E.F., Stremovskiy O.A., Balalaeva I.V., Turchin I.V., Lebedenko E.N., Zlomanov V.P., Deyev S.M.. Fluorescent immunolabeling of cancer cells by quantum dots and antibody scFv fragment. // J. Biomed. Opt., 2009, v.14, p.021004(1-5).

272. Vasiliev R.B., Dirin D.N., Gaskov A.M.. Temperature effect on the growth of colloidal CdTe nanotetrapods, // Mendeleev Commun., 2009, v.19, p.126-127.

273. Sakoda K., Yao Y., Kuroda T., Dirin D.N., Vasiliev R.B.. Exciton states of CdTe tetrapod-shaped nanocrystals. // Optical Materials Express, 2011, v.1, p.379–390.

274. Мерекалов А.С., Шандрюк Г.А., Васильев Р.Б., Быков В.И., Бондаренко, Г.Н. Шаталова А.М., Отмахова О.А., Тальрозе Р.В. Фотолюминесценция квантовых точек селенида кадмия в растворах полимеров. // Высокомолекулярные соединения, серия Б, 2011, т.53, с.1846-1855.

275. Yao Y., Kuroda T., Dirin D.N., Irkhina A.A., Vasiliev R.B., Sakoda K.. Exciton states of II–VI tetrapod-shaped nanocrystals. // Optical Materials Express, 2013, v.3, 977-988.

276. Katsaba A.V., Ambrozevich S.A, Vitukhnovsky A.G., Fedyanin V.V., Lobanov A.N., Krivobok V.S., Vasiliev R.B., Samatov I.G.. Surface states effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals. // J. Appl. Phys., 2013, v.113, p.184306(1-6).

277. Giansante C., Infante I. Surface traps in colloidal quantum dots: a combined experimental and theoretical perspective. // J. Phys. Chem. Lett., 2017, v.8, p.5209–5215.

278. Klimov V.I. Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals. // J. Phys. Chem. B, 2000, v.104, p.6112-6123.

279. Shevchenko E.V., Talapin D.V., Kotov N.A., O'Brien S., Murray C.B. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. // Nature, 2006, v.439, p.55–59.

280. Wei S-H., Zhang S.B. Structure stability and carrier localization in CdX (X₅S, Se, Te) semiconductors. // Phys. Rev. B., 2000, v.62, p.6944.

281. Dagtepe P., Chikan V., Jasinski J., Leppert V.J. Quantized growth of CdTe quantum dots; observation of magic-sized CdTe quantum dots// J. Phys. Chem. C, 2007, v.111, p.14977-14983.

282. Wuister S.F., Van Driel F., Meijerink A. Luminescence and growth of CdTe quantum dots and clusters. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, v.5, 1253-1258.

283. Wang R., Ouyang J., Nikolaus S., Brestaz L., Zaman Md.B., Wu X., Leek D., Ratcliffe C.I., K. Yu. Single-sized colloidal CdTe nanocrystals with strong bandgap photoluminescence. Chem. Commun., 2009, p.962–964

284. Dukes A.D., McBride J.R., Rosenthal S.J.. Synthesis of magic-sized CdSe and CdTe nanocrystals with diisooctylphosphinic acid. // Chem. Mater., 2010, v.22, p.6402–6408.

285. Qu L., Yu W., Peng X. In situ observation of the nucleation and growth of CdSe Nanocrystals. // Nano Lett., 2004, v.4, p.465-469.

286. Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. // Chem. Mater., 2003, v.15, p.2854-2860.

287. Bullen C.R., Mulvaney P. Nucleation and growth kinetics of CdSe nanocrystals in octadecene. // NanoLett., 2004. v.4, p.2303-2307.

288. Talapin D.V., Shevchenko E.V., Kornowski A., Gaponil N., Haase M., Rogach A.L., Weller H. A new approach to crystallization of CdSe nanoparticles into ordered threedimensional superlattices. // Adv. Mater., 2001, v.13, p.1868-1871.

289. Redl F.X., Cho K.-S., Murray C.B., O'Brien S., Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. // Nature, 2003, v.423, p.968.

290. Zaitseva N., Dai Z.R., Leon F.R., Krol D. Optical properties of CdSe superlattices. // J. Am. Chem. Soc., 2005, v.127, p. 10221-10226.

291. Mueller N.S., Okamura Y., Vieira B.G.M., Juergensen S., Lange H., Barros E.B., Schulz F., Reich S.. Deep strong light–matter coupling in plasmonic nanoparticle crystals. // Nature, 2020, v.583, p.780–784.

292. Vasiliev R.B., Dirin D.N., Sokolikova M.S., Dorofeev S.G., Vitukhnovsky A.G., Gaskov A.M.. Growth of near-IR luminescent colloidal CdTe/CdS nanoheterostructures based on CdTe tetrapods. // Mendeleev Commun., 2009, v.19, p.128-130.

293. Vitukhnovsky A.G., Shul'ga A.S., Ambrozevich S.A., Khokhlov E.M., Vasiliev R.B., Dirin D.N., Yudson V.I. Effect of branching of tetrapod-shaped CdTe/CdSe nanocrystal heterostructures on their luminescence. // Phys. Lett. A, 2009, v.377, p.2287-2290.

294. Turchin I.V., Balalaeva I.V., Vasil'ev R.B., Zlomanov V.P., Plehanov V.I., Orlova A.G., Zagaynova E.V., Kamensky V.A., Kleshnin M.S., Shirmanova M.V., Dorofeev S.G., Dirin D.N.. Imaging of QDs-labeled tumors in small animals by fluorescence diffuse tomography. // Laser Physics Letters, 2006, v.3, p.208-212.

295. Ambrozevich S., Gorelik V., Dirin D., Vasil'ev R., Vitukhnovsky A., Voinov Y. Optical properties of 3D photonic crystals filled with CdSe/CdS quantum dots // Journal of Russian Laser Research, 2009, v.30, p.384-391.

296. Дирин Д.Н., Васильев Р.Б., Соколикова М.С., Гаськов А.М.. Синтез, морфология и оптические свойства коллоидных наногетероструктур CdTe/CdSe и

CdTe/CdS на основе тетраподов CdTe. // Неорганические материалы, 2011, т.47, с.28-33.

297. Vasiliev R.B., Dirin D.N., Sokolikova M.S., Roddatis V.V., Vasiliev A.L., Vitukhnovsky A.G., Gaskov A.M.. Facet-selective growth and optical properties of CdTe/CdSe tetrapod-shaped nanocrystal heterostructures. // J. Mater. Res., 2011, v.26, p.1621-1626.

298. Дирин Д.Н., Соколикова М.С., Васильев Р.Б., Гаськов А.М.. Коэффициенты экстинкции и люминесценция гетероструктур CdSe/CdTe, CdTe/CdSe и CdTe/CdS на основе коллоидных нанокристаллов CdSe и CdTe. // Оптический журнал, 2011, т.78, с.3-10.

299. Ващенко А.А., Лебедев В.С., Витухновский А.Г., Васильев Р.Б., Саматов И.Г. Электролюминесценция квантовых точек CdSe/CdS и перенос энергии экситонного возбуждения в органическом светоизлучающем диоде. // Письма в ЖЭТФ, 2012, т.96, с.118-122.

300. Витухновский А.Г., Переверзев А.Ю., Федянин В.В., Амброзевич С.А., Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Корреляция межфотонных интервалов мерцающей люминесценции одиночных нанокристаллов CdSe/CdS. // Письма в ЖЭТФ, 2012, т.96, с.18-21.

301. Chizhov A., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Filatova D., Drozdov K.A., Krylov I., Marchevsky A., Karakulina O., Abakumov A., Gaskov A.M. Visible light activation of room temperature NO2 gas sensors based on ZnO, SnO2 and In2O3 sensitized with CdSe quantum dots// Thin Solid Films, 2016, 618, 253–262.

302. Yao Y., Kuroda T., Dirin D.N., Sokolikova M.S., Vasiliev R.B.. Strain effects on optical properties of tetrapod-shaped CdTe/CdS core–shell nanocrystals. // Superlattices and Microstructures, 2014, v.76, p.244-252.

303. Zakharov R.V., Shorokhov V.V., Trifonov A.S., Vasiliev R.B. The transport of electrons through tetrapod-shaped CdTe/CdSe nanocrystals. MOSC. U. PHYS. B., 2018, v.73, p.659–668.

304. Chizhov A., Vasiliev R., Rumyantseva M., Krylov I., Drozdov K., Batuk M., Hadermann J., Abakumov A., Gaskov A. Light-activated sub-ppm NO₂ detection by hybrid ZnO/QD nanomaterials vs. charge localization in core-shell QD. // Front. Mater., 2019, v.6, p.231.

305. Zabolotskii M.S., Katsaba A.V., Ambrozevich S.A., Vitukhnovsky A.G., Vasiliev R.B.. Reversible and irreversible degradation of CdS/ZnSe nanocrystals capped with oleic acid. // Phys. Stat. Sol. - Rapid Res. Let., 2020, v.14, p.2000167.

306. Mahler B., Lequeux N., Dubertret B. Ligand-controlled polytypism of thick-shell CdSe/CdS nanocrystals. // Am. Chem. Soc., 2010, v.132, p.953–959.

307. Donega C.M., Koole R. Size dependence of the spontaneous emission rate and absorption cross section of CdSe and CdTe quantum dots // J. Phys. Chem., 2009. v.113, p.6511–6520.

308. Leatherdale C.A., Woo W.-K., Mikulec F.V., Bawendi M.G. On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots // J. Phys. Chem. B., 2002, v.106, p.7619–7622.

309. Vlaskin V.A., Janssen N., Van Rijssel J., Beaulac R., Gamelin D.R.. Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals. // Nano Lett., 2010, v.10, p.3670–3674.

310. McLaurin E.J., Fataftah M.S., Gamelin D.R. One-step synthesis of alloyed dualemitting semiconductor nanocrystals. // Chem. Commun., 2013, v.49, p.39-41.

311. Васильев Р.Б., Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Гаськов А.М. Проводимость ультрадисперсной керамики SnO₂ в сильных электрических полях. // ФТП, 2009, т.43, с.167-169.

312. Dobrovolsky A., Vasiliev R., Drozdov K., Maslova O., Rumyantseva M., Gaskov A., Ryabova L., Khokhlov D. Optical and photoelectric properties of nanocrystalline SnO₂
- CdSe quantum dot structures. // Phys. Stat. Sol. C, 2010, v.7, p.972–975.

313. Vasiliev R.B., Babynina A.V., Maslova O.A., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Dobrovolsky A.A., Drozdov K.A., Khokhlov D.R., Abakumov A.M., Gaskov A.M., Photoconductivity of nanocrystalline SnO₂ sensitized with colloidal CdSe quantum dots. // J.Mater.Chem.C, 2013, v.1, p.1005-1010.

314. Дроздов К.А., Кочнев В.И., Добровольский А.А., Васильев Р.Б., Бабынина А.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р.. Фотопроводимость композитных структур на основе пористого SnO₂, сенсибилизированного нанокристаллами CdSe. //ФТП, 2013, т.47, с.360-363.

315. Drozdov K.A., Kochnev V.I., Dobrovolsky A.A., Popelo A.V., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Ryabova L.I., Khokhlov D.R., Vasiliev R.B.. Photoconductivity of

structures based on the SnO₂ porous matrix coupled with core-shell CdSe/CdS quantum dots. // Appl.Phys.Lett., 2013, v.103, p.133115.

316. Robel I., Kuno M., Kamat P.V. Size-dependent electron injection from excited CdSe quantum dots into TiO_2 nanoparticles. // J. Am. Chem. Soc., 2007, v.129, p.4136-4137.

317. Tvrdy K., Frantsuzov P.A., Kamat P.V. Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2011, v.108, p.29-34.

318. Stevanović V., Lany S., Ginley D.S., Tumas W., Zunger A. Assessing capability of semiconductors to split water using ionization potentials and electron affinities only. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, v.16, p.3706 – 3714.

319. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров (обзор). // Успехи химии, 2004, т.73, р.1019-1039.

320. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М: Наука, 1979, Глава 5.

321. Xie Z., Burlakov V.M., Henry B.M., Kirov K.R., Smith H.E., Grovenor C.R.M., Assender H.E., Briggs G.A.D., Kano M., Tsukahara Y. Intensity-dependent relaxation of photoconductivity in nanocrystalline titania thin films. // Phys. Rev. B, 2006, v.73, p.113317.

322. Orenstein J., Kastner M. Photocurrent transient spectroscopy: measurement of the density of localized states in a -As₂Se₃. // Phys. Rev. Lett., 1981, v.46, p.1421-1424.

323. Kastner M.A., Monroe D. The relationship between transient and steady-state photoconductivity in amorphous semiconductors. // Sol. Energy Mater., 1982, v.8, p.41-52.

324. Tvrdy K., Kamat P.V. Substrate driven photochemistry of CdSe quantum dot films: charge injection and irreversible transformations on oxide surfaces. // J. Phys. Chem. A, 2009, v.113, p.3765–3772.

325. Abello L., Bochu B., Gaskov A., Koudryavtseva S., Lucazeau G., Rumyantseva M. Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and raman spectroscopy. // J. Solid State Chem., 1998, v.135, p.78-85.

326. Соколикова М.С., Васильев Р.Б., Гаськов А.М. Синтез квазидвумерных коллоидных наночастиц селенида кадмия и формирование сульфидного монослоя на их поверхности. // Журн. неорг. химии, 2014, т.59, с. 577–582.

327. Соколикова М.С., Шленская Н.Н., Козловский В.Ф., Васильев Р.Б., Гаськов А.М.. Синтез и оптические свойства квазидвумерных наночастиц CdSxSe1-х. Журн. неорг. химии, 2014, т.59, с. 1303–1307.

328. Ващенко А.А., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Селюков А.С., Васильев Р.Б., Соколикова М.С.. Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера // Письма в ЖЭТФ, 2014, т.100, с.94-98.

329. Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., Vashchenko A.A., Vasiliev R.B., Sokolikova M.S. Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic-inorganic light emitting diode. // Chem. Phys. Lett., 2015, v.619, p.185-188.

330. Васильев Р.Б., Соколикова М.С., Витухновский А.Г., Амброзевич С.А., Селюков А.С., Лебедев В.С. Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe. // Квантовая электроника, 2015, v.45, p.853-857.

331. Shlenskaya N.N., Yao Y., Mano T., Kuroda T., Garshev A.V., Kozlovskii V.F., Gaskov A.M., Vasiliev R.B., Sakoda K.. Scroll-like alloyed CdSxSe1-x nanoplatelets: facile synthesis and detailed analysis of tunable optical properties. // Chem. Mater., 2017, v.29, p. 579–586.

332. Vasiliev R.B., Lebedev A.I., Lazareva E.P., Shlenskaya N.N., Zaytsev V.B., Vitukhnovsky A.G., Yao Y., Sakoda K.. High-energy exciton transitions in quasi-twodimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets. // Phys. Rev. B, 2017, v.95, p.165414.

333. Vitukhnovsky A.G., Selyukov A.S., Solovey V.R., Vasiliev R.B., Lazareva E.P.. Photoluminescence of CdTe colloidal quantum wells in external electric field. // J. Lumin., 2017, v.186, p.194–198.

334. Лазарева Е.П., Козловский В.Ф., Васильев Р.Б., Гаськов А.М.. Рост доменов олова на квазидвумерных наночастицах CdTe и CdSe. // Журн. неорг. химии, 2018, v.63, p. 611–615.
335. Vasiliev R.B., Lazareva E.P., Karlova D.A., Garshev A.V., Yao Y., Kuroda T., Gaskov A.M., Sakoda K.. Spontaneous folding of CdTe nanosheets induced by ligand exchange. // Chem. Mater., 2018, v.30, p. 1710–1717.

336. Smirnov A.M., Mantsevich V.N., Smirnov D.S., Golinskaya A.D., Kozlova M.V., Saidzhonov B.M., Dneprovskii V.S., Vasiliev R.B.Heavy-hole and light-hole excitons in nonlinear absorption spectra of colloidal nanoplatelets // Solid State Commun., 2019, v.299, p.113651.

337. Barachevsky V.A., Venidictova O.V., Valova T.M., Gorelika A.M., Vasiliev R.B., Khuzin A.A., Tuktarov A.R., Karpach P.V., Stsiapura V.I., Vasilyuk G.T., Maskevich S.A. Photochromic systems with photoinduced emission modulation of colloidal CdSe quantum wells. // Photochem. Photobiol. Sci., 2019, v.18, p.2661–2665.

338. Petukhov D.I., Sadilov I.S., Vasiliev R.B., Kozina L.D., Eliseev A.A., Labyrinthine transport of hydrocarbons through the grafted laminar CdTe nanosheet membranes. // J. Mater. Chem. A., 2019, v.7, p.21684–21692.

339. Куртина Д.А., Козина Л.Д., Гаршев А.В., Васильев Р.Б. Атомно-тонкие коллоидные нанолисты CdSe и CdTe: рост, кристаллическая структура и оптические свойства. // Вестник РФФИ, 2019, т.3, с.26-34.

340. Kurtina D.A., Garshev A.V., Vasil'eva I.S., Shubin V.V., Gaskov A.M., Vasiliev R.B.. Atomically-thin population of colloidal CdSe nanoplatelets: growth of rolled-up nanosheets and strong circular dichroism induced by ligand exchange. // Chem Mater. 2019, v.31, p.9652-9663.

341. Saidzhonov B.M., Zaytsev V.B., Berekchiian M.V., Vasiliev R.B.. Highly luminescent copper-doped ultrathin CdSe nanoplatelets for white-light generation. // J. Lumin., 2020, v. 222, p.117134.

342. Saidzhonov B.M., Zaytsev V.B., Eliseev A.A., Grishko A.Y., Vasiliev R.B.. Highly luminescent gradient alloy CdSe1–xSx nanoplatelets with reduced reabsorption for white-light generation. // ACS Photonics., 2020, v.7, p.3188–3198

343. Bertrand G.H.V., Polovitsyn A., Christodoulou S., Khan A.H., Moreels I. Shape control of zincblende CdSe nanoplatelets. // Chem. Commun., 2016, v.52, p.11975-11978.

344. Chen D., Gao Y., Chen Y., Ren Y., Peng X. Structure identification of twodimensional colloidal semiconductor nanocrystals with atomic flat basal planes. // Nano Lett., 2015, v.15, p.4477–4482. 345. Antanovich, A., Achtstein A.W., Matsukovich A., Prudnikau A., Bhaskar P., Gurin V., Molinari M., Artemyev M. A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe nanoplatelets: the impact of an organic ligand shell. // Nanoscale, 2017, v.9, p.18042-18053.

346. Dufour, M., Qu J., Greboval C., Méthivier C., Lhuillier E., Ithurria S. Halide ligands to release strain in cadmium chalcogenide nanoplatelets and achieve high brightness. // ACS Nano, 2019, v.13, p.5326–5334.

347. Hutter E.M., Bladt E., Goris B., Pietra F., Van der Bok J.C., Boneschanscher M.P., Donega C.D., Bals S., Vanmaekelbergh D. Conformal and atomic characterization of ultrathin CdSe platelets with a helical shape. // Nano Lett., 2014, v.14, p.6257-6262.

348. Riedinger A., Ott F.D., Mule A., Mazzotti S., Knüsel P.N., Kress S.J.P., Prins F., Erwin S.C., Norris D.J.. An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasitwo-dimensional nanoplatelets. // Nature Mater., 2017, v.16, p.743–748.

349. Moghaddam N., Dabard C., Dufour M., Po H., Xu X., Pons T., Lhuillier E., Ithurria S.. Surface modification of CdE (E: S, Se, and Te) nanoplatelets to reach thicker nanoplatelets and homostructures with confinement-induced intraparticle type I energy level alignment. // J. Am. Chem. Soc., 2021, v.143, p.1863–1872.

350. Kim Y.D., Klein M.V., Ren S.F., Chang Y.C., Luo H., Samarth N., Furdyna J.K. Optical properties of zinc-blende CdSe and Zn_xCd_{1-x}Se films grown on GaAs. // Phys. Rev. B., 1994, v.49, p.7262-7270.

351. Winkler R. Excitons and fundamental absorption in quantum wells. // Phys. Rev.B., 1995, v.51, p.14395.

352. Swafford L.A., Weigand L.A., Bowers M.J., McBride J.R., Rapaport J.L., Watt T.L., Dixit S.K., Feldman L.C., Rosenthal S.J. Homogeneously Alloyed CdS_xSe_{1-x} nanocrystals: synthesis, characterization, and composition/size-dependent band gap. // J. Am. Chem. Soc., 2006, v.128, p.12299-12306.

353. Xie H., Wang H., Pei Y., Fu C., Liu X., Snyder G.J., Zhao X., Zhu T. Beneficial contribution of alloy disorder to electron and phonon transport in half-heusler thermoelectric materials. // Adv. Funct. Mater., 2013, v.23, p.5123-5130.

354. Moss S.C. Some aspects of structural disorder in solids. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1973, v.3, p.293-315.

355. Tronel-Peyroz E., Douillard J.M., Privat M., Bennes R. Local composition fluctuations and wetting phenomena. // Langmuir, 1990, v.6, p.539-542.

356. Smoluchowski R. Statistical theory of properties of solid solutions. // Phys. Rev. 1951, v.84, p.511-518.

357. Harrell S.M., McBride J.R., Rosenthal S.J. Synthesis of ultrasmall and magic-sized CdSe nanocrystals. // Chem. Mater., 2013, v.25, p.1199-1210.

358. Zhao X.G., Chu J.H., Tang Z. Magnetic properties, heisenberg exchange interaction, and curie temperature of CdS nanoclusters. // J. Phys. Chem. C, 2015, v.119, p.29071-29075.

359. Sarswat P.K., Free M.L. A study of energy band gap temperature relationships for Cu₂ZnSnS₄ thin films. // Physica B., 2011, v.407, p.108-111.

360. Madelung O., Rössler U., Schulz M. Landolt-Börnstein. Semiconductors II-VI and I-VII compounds; semimagnetic compounds. Springer: 1999.

361. Malinsky M.D., Kelly K.L., Schatz G.C., Van Duyne R.P. Chain length dependence and sensing capabilities of the localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles chemically modified with alkanethiol self-assembled monolayers. // J. Am. Chem. Soc., 2001, v.123, p.1471-1482.

362. Liu F., Huang M., Rugheimer P., Savage D. E., Lagally M.G. Nanostressors and the nanomechanical response of a thin silicon film on an insulator. // Phys. Rev. Lett., 2002, v.89, p.136101.

363. Huang M., Cavallo F., Liu F., Lagally M.G. Nanomechanical architecture of semiconductor nanomembranes. // Nanoscale, 2011, v.3, p.96–120.

364. Grimm D., Bof Bufon C.C., Deneke C., Atkinson P., Thurmer D.J., Schäffel F., Gorantla S., Bachmatiuk A., Schmidt O. G. Rolled-up nanomembranes as compact 3D architectures for field effect transistors and fluidic sensing applications. // Nano Lett, 2013, v.13, p.213–218.

365. Ma R., Bando Y., Sasaki T. Directly rolling nanosheets into nanotubes. // J. Phys. Chem. B., 2004, v.108, p.2115–2119.

366. Cui X., Kong Z., Gao E., Huang D., Hao Y., Shen H., Di C., Xu Z., Zheng J., Zhu D.. Rolling up transition metal dichalcogenide nanoscrolls via one drop of ethanol. // Nat. Comm., 2018, v.9, p.1301(1-7).

367. Meng J., Wang G., Li X., Lu X., Zhang J., Yu H., Chen W., Du L., Liao M., Zhao J., Chen P., Zhu J., Bai X., Shi D., Zhang G. Rolling up a monolayer MoS₂ sheet. // Small, 2016, v.12, p.3770–3774.

368. Kanicky J.R., Shah D.O. Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pKa of long-chain fatty acids. // J. Colloid Interface Sci., 2002, v.256, p.201–207.

369. Woehrle G.H., Brown L.O., Hutchison J.E. Thiol functionalized, 1.5-nm gold nanoparticles through ligand exchange reactions: scope and mechanism of ligand exchange. // J. Am. Chem. Soc., 2005, v.127, p.2172–2183.

370. Ayers J.E. Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth, and characterization. Ed.: Taylor and Francis: New York, 2007.

371. Kuznetsova V.A., Mates-Torres E., Prochukhan N., Marcastel M., Purcell-Milton F., O'Brien J., Visheratina A.K., Carmona M.M., Gromova Y., Garcia-Melchor M., Gun'ko Y.K.. The Effect of chiral ligand concentration and binding mode on chiroptical activity of CdSe/CdS quantum dots. // ACS Nano, 2019, v.13, p.13560–13572.

372. Choi J.K., Haynie B.E., Tohgha U., Pap L., Elliott K.W., Leonard B.M., Dzyuba S.V., Varga K., Kubelka J., Balaz M. Chirality inversion of CdSe and CdS quantum dots without changing the stereochemistry of the capping ligand. // ACS Nano, 2016, v.10, p.3809-3815.

373. Yao Y., Zhou Y., Sanderson W.M., Loomis R.A., Buhro W.E.. Metal-halide-ligated cadmium selenide quantum belts by facile surface exchange. // Chem. Mater. 2018, v.30, p.2848–2857.

374. Elliott S.D., Moloney M.P., Gun'ko Y.K. Chiral shells and achiral cores in CdS quantum dots. // Nano Lett., 2008, v.8, p.2452–2457.

375. Nakashima T., Kobayashi Y., Kawai T. Optical activity and chiral memory of thiolcapped CdTe nanocrystals. // J. Am. Chem. Soc., 2009, v.131, p.10342–10343.

376. Gallagher S.A., Moloney M.P., Wojdyla M., Quinn S.J., Kelly J.M., Gun'ko Y.K. Synthesis and spectroscopic studies of chiral CdSe quantum dots. // J. Mater. Chem., 2010, v.20, p.8350–8355.

377. Moloney M.P., Gun'ko Y.K., Kelly J.M. Chiral highly luminescent CdS quantum dots. // Chem. Commun., 2007, v.38, p.3900–3902.

378. Tohgha U., Varga K., Balaz M. Achiral CdSe quantum dots exhibit optical activity in the visible region upon post-synthetic ligand exchange with D- or L-cysteine. // Chem. Commun., 2013, v.49, p.1844–1846.

379. Cheng J., Hao J., Liu H., Li J., Li J., Zhu X., Lin X., Wang K., He T. Optically active CdSe-Dot/CdS-Rod nanocrystals with induced chirality and circularly polarized luminescence. // ACS Nano. 2018, v.12, p.5341–5350.

380. Gao X., Zhang X., Deng K., Han B., Zhao L., Wu M., Shi L., Lv J., Tang Z. Excitonic circular dichroism of chiral quantum rods. // J. Am. Chem. Soc., 2017, v.139, p.8734–8739.

381. Yang G., Kazes M., Oron D. Chiral 2D colloidal semiconductor quantum wells. // Adv. Funct. Mater., 2018, v.28, p.1802012.

382. Gao X., Zhang X., Zhao L., Huang P., Han B., Lv, J.; Qiu, X.; Wei, S.-H.; Tang, Z.-Y. Distinct Excitonic Circular Dichroism between Wurtzite and Zincblende CdSe Nanoplatelets, Nano Lett. 2018, 18, 6665-6671.

383. Purcell-Milton F., Visheratina A.K., Kuznetsova V.A., Ryan A., Orlova A.O., Gun'ko Y.K. Impact of shell thickness on photoluminescence and optical activity in chiral CdSe/CdS core/shell quantum dots. // ACS Nano, 2017, v.11, p.9207–9214.

384. Ma W., Xu L., De Moura A.F., Wu X., Kuang H., Xu C., Kotov N. A. Chiral inorganic nanostructures. // Chem. Rev., 2017, v.117, p.8041–8093.

385. Suzuki N., Wang Y.C., Elvati P., Qu Z.B., Kim K., Jiang S., Baumeister E., Lee J., Yeom B., Bahng J.H., Lee J., Violi A., Kotov N.A. Chiral graphene quantum dots. // ACS Nano, 2016, v.10, p.1744–1755.

386. Yeom J., Yeom B., Chan H., Smith K.W., Dominguez-Medina S., Bahng J.H., Zhao G.P., Chang W.S., Chang S.J., Chuvilin A., Melnikau D., Rogach A.L., Zhang P.J., Link S., Kral P., Kotov N.A. Chiral templating of self-assembling nanostructures by circularly polarized light. // Nat. Mater., 2015, v.14, p.66–72.

387. Jana S., De Frutos M., Davidson P., Abecassis B. Ligand induced twisting of nanoplatelets and their self-assembly into chiral ribbons. // Sci. Adv., 2017, v.3, e1701483.

388. Tepliakov N.V., Baimuratov A.S., Vovk I.A., Leonov M.Yu., Baranov A.V., Fedorov A.V., Rukhlenko I.D. Chiral Optical properties of tapered semiconductor nanoscrolls. // ACS Nano, 2017, v.11, p.7508-7515.

11. Приложения.

В первой части настоящего раздела описаны экспериментальные методики, используемые для синтеза высококачественных наночастиц халькогенидов кадмия различной морфологии, наноструктур полупроводник1/ полупроводник2 и гибридных атомно-тонких наноструктур. Во второй части приведены методики численного моделирования. В третьей части даны методики анализа размеров, морфологии, кристаллической структуры, элементного состава, состава поверхности, оптических свойств указанных наноструктур.

I. Методики коллоидного синтеза наночастиц и наноструктур.

Наночастицы и наноструктуры синтезированы коллоидным методом с неполярных высококипящих использованием некоординирующих растворителях при повышенных температурах в присутствии поверхностноактивного вещества. Для синтеза всех рассмотренных наночастиц использовалась единообразная схема роста системе ацетат кадмия – олеиновая кислота – октадецен (дифениловый эфир). Объем реактора составлял от 10 до 20 мл в зависимости от задачи. Материалом реактора было термостойкое стекло или кварц, обеспечивающее возможность быстрой закалки ростовой системы. Инертная среда в реакторе обеспечивалась продувкой аргона, поток аргона задавался регулятором потока Мета-Хром в диапазоне 50-100 мл/мин. Температура контролировалась контроллером с термопарой с точностью 0.5°С. Перемешивание и нагрев осуществлялись нагревательной плиткой с магнитным перемешиванием (IKA-RCT). Для выделения использовалась центрифуга Eppendorf 5430. Пробоотбор в ходе синтезов проводился газоплотными микрошприцами Hamilton или Gilson Pipetman. Взвешивание проводилось на весах AND HR-200 с точностью до 4 знака. Для синтезов использовались pearentti компании "Sigma-Aldrich" с чистотой не менее 90%.

I.1. Методики синтеза прекурсоров.

Катионный прекурсор олеата кадмия (цинка).

В качестве катионного прекурсора для роста сферических, разветвленных и плоских наночастиц и наноструктур полупроводник1/полупроводник2 использовался 0.93 М раствор олеата кадмия (цинка) в дифениловом эфире или необходимое октадецене. Для синтеза количество высококипящего растворителя (обычно 5 мл) помещалось в реакционную колбу, снабженную системой контроля температуры, перемешивания и системой продувки аргона и дегазировалось при нагревании до 150°С в течение 30 мин в инертной атмосфере. После охлаждения добавлялись рассчитанные количества дигидрата ацетата кадмия (цинка) и олеиновой кислоты ОА (обычно 0.5 ммоль ацетата кадмия дигидрата и 1.5 ммоль олеиновой кислоты на 5 мл октадецена для [Cd]:[OA] = 1:3). Использовались молярные соотношения [Cd]:[OA] = 1:2или 1:3 и [Zn]:[OA] = 1:3 в зависимости от дальнейшей задачи. Смесь нагревалась до ~170°С при непрерывном перемешивании при продувке аргона в течение примерно 1.5 - 2 ч до полного исчезновения следов уксусной кислоты на выходе газов из реактора:

 $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O + 2C_{17}H_{33}COOH \rightarrow Cd(C_{17}H_{33}COO)_2 + 2CH_3COOH^{+} + 2H_2O^{+}$ Раствор олеата кадмия (цинка) в высококипящем растворителе готовился непосредственно перед синтезом наночастиц или наноструктур халькогенидов кадмия. Дальнейший рост наночастиц и наноструктур проходил в этом же реакторе без контакта полученного олеата с воздухом.

Прекурсоры халькогенов ТОР:Те, ТОР:Se и ТОР:S.

В качестве анионных прекурсоров использовались 1М растворы халькогенов в триоктилфосфине (ТОР). Мелко растертый порошок 5 ммоль элементарного халькогена помещался в колбу с 5 мл ТОР. Для предотвращения окисления ТОР колба заполнялась аргоном. Затем колба помещалась в ультразвуковую ванну до растворения порошка халькогена. Скорость растворения закономерно увеличивалась в ряду Те – Se - S. Полученные в результате 1 М растворы (бесцветные в случае ТОР:Se и TOP:S и слабо-желтый для TOP:Te) хранили в холодильнике при температуре 5°C в атмосфере аргона.

Прекурсоры халькогенов S:ODE и Se:ODE.

В качестве анионных прекурсоров в случае синтезов в отсутствии триоктилфосфина использовались 0.1 М растворы элементарных халькогенов в октадецене (S:ODE и Se:ODE). 0.1 М раствор серы в октадецене готовили, растворяя навеску серы (0.2 ммоль) в 2 мл октадецена при слабом нагревании, в токе аргона. Аналогичным образом 0.1 М раствор селена в октадецене получали, выдерживая смесь 1.5 ммоль селена и 15 мл октадецена в течение двух часов при температуре 200°С при энергичном перемешивании в токе аргона. В ходе реакции раствор приобретал ярко-желтую окраску. Готовый раствор Se в октадецене стабилен при хранении в инертной атмосфере.

Интермедиат Cd:OA:TOP:Te.

Для исследования взаимодействий в системе олеат кадмия - ТОР:Те был промежуточный Cd:OA:TOP:Te. выделен продукт реакции Свежеприготовленный 0.1 М раствор олеата кадмия в ОDE с соотношением [Cd]:[OA] = 1:3 объемом 5 мл смешивался с заданным количеством 0.1 М TOP:Те в соотношении [Cd]:[Te] = 1 и нагревался в инертной атмосфере при Выпавший светло-желтый осадок отделялся 50°С в течении 10 ч. центрифугированием (4000 rpm, 15 мин), промывался ацетоном и растворялся в гексане (5 мл) для дальнейшего анализа. Для приготовления образцов для объем спектроскопического соответствующий исследования свежеприготовленного 0.1 М раствора олеата кадмия в ОDE с соотношением [Cd]:[OA] = 1:3 смешивался с заданным количеством 0.1 М ТОР:Те в соотношениях [Cd]:[Te] от 1 до 10 (суммарный объем 200 мкл), после чего общий объем доводился растворителем до 3 мл. После выдержки при комнатной температуре 24 часа пробы 100 мкл разбавлялись 600 мкл гексана.

I.2. Протоколы синтеза наночастиц халькогенидов кадмия.

Синтез сферических наночастиц CdSe

Для синтеза использовался свежеприготовленный 0.93 М раствор олеата кадмия в Ph₂O или ODE с соотношением [Cd]:[OA] = 1:3 как раствор катионного прекурсора. Данный прекурсор объемом 5 мл нагревался в токе

аргона до температуры, которая варьировалась в диапазоне 120-240°С в случае Ph₂O и 120-300°C в случае ODE. При достижении температуры с помощью шприца быстро (<1 с) инжектировалось 0.5 мл 1М раствора TOP:Se (соответствует отношению [Cd]:[Se] = 1) при энергичном перемешивании. Температура системы после инжекции понижалась на 10-15°C, затем возвращалась к исходному значению. После инжекции реакционный раствор окрашивался в красный цвет. Через заданное время (обычно 5 мин) рост останавливался закаливанием колбы в бане с водой со льдом. Для получения наночастиц с размером 2.5, 2.75, 3.5, 3.8 и 4.7 нм рост проводился при температурах 120, 150, 180, 200 и 240°С в течение 5 мин. Для выделения наночастиц при достижении температуры реакционной смеси 40-50°С добавлялся равный объем ацетона для коагуляции наночастиц, определяемого по помутнению раствора. Наночастицы отделялись от маточного раствора на центрифуге (6000 rpm, 10 мин), осадок промывался ацетоном. Затем процедура диспергирования/осаждения повторялась: осадок растворялся в минимальном объеме гексана (1 мл), осаждался равным объемом ацетона, отделялся центрифугированием и растворялся в гексане (2 мл). Полученные образцы представляли ярко окрашенные растворы, стабильные к агрегации в течение долговременного периода (более 10 лет). В случае использования сухих препаратов наночастиц производилось осаждение из раствора ацетоном, осадок сушился и использовался сразу.

Синтез сферических наночастиц CdS

Сферические наночастицы CdS были получены аналогично наночастицам CdSe за исключением более высокой температуры синтеза. В типичном синтезе свежеприготовленный 0.93 М раствор олеата кадмия в ODE с соотношением [Cd]:[OA] = 1:3 объемом 5 мл нагревали в токе аргона до требуемой температуры синтеза в диапазоне 280-300°. При достижении температуры быстро (<1 с) инжектировалось 0.5 мл 1М раствора TOP:S ([Cd]:[S] = 1) при энергичном перемешивании. После инжекции реакционный раствор окрашивался в ярко-желтый цвет. Через заданное время (обычно 5

мин) рост останавливался закаливанием колбы в бане с водой со льдом. Для получения наночастиц с размером 3 и 5 нм рост проводился при температурах 280 и 300°C в течение 5 мин. Наночастицы выделялись аналогично случаю CdSe и растворялись в гексане (2 мл).

Синтез сферических и разветвленных (тетраподов) наночастиц CdTe

Наночастицы CdTe были получены аналогично наночастицам CdSe. В типичном синтезе разветвленных наночастиц (тетраподов) использовался свежеприготовленный 0.93 М раствор олеата кадмия в Ph₂O или ODE с соотношением [Cd]:[OA] = 1:3 как раствор катионного прекурсора. Данный прекурсор объемом 5 мл нагревался в токе аргона до температуры, которая варьировалась в диапазоне 150-240°С в случае Ph₂O и 150-300°С в случае ODE. При достижении температуры с помощью шприца быстро (<1 с) инжектировалось 0.5 мл 1М раствора TOP: Te ([Cd]: [Te] = 1) при энергичном перемешивании. После инжекции реакционный раствор окрашивался в темнокрасный, практически черный цвет. Через заданное время (обычно 5 мин) рост останавливался закаливанием колбы в бане с водой со льдом. Для получения разветвленных наночастиц с длиной лучей/диаметром 8.3/2.6, 8.6/2.5, 7.7/2.7, 6.1/2.8 нм рост проводился при температурах 160, 180, 200 и 240°C в течение 5 мин, для получения сферических наночастиц с размером 5.1 нм – при 300°С в течение 5 мин. Наночастицы выделялись аналогично случаю CdSe и растворялись в гексане (2 мл).

Синтез плоских наночастиц нанопластинок CdSe

Синтез нанопластинок CdSe проводился в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота при использовании добавки ацетата кадмия к синтезированному олеату кадмия для блокирования поперечного роста в толщину. Для синтеза использовался свежеприготовленный 0.93 М раствор олеата кадмия в ODE с соотношением [Cd]:[OA] = 1:2 как раствор катионного прекурсора. Данный прекурсор объемом 2 мл разбавлялся 3 мл чистого октадецена до суммарного объема 5 мл и нагревался в токе аргона со скоростью 5°C/мин при постоянном перемешивании. При достижении 60°C в

раствор инжектировалось 2 мл анионного прекурсора 0,1М раствора селена в октадецене и нагрев продолжался. При достижении требуемой температуры T_l , варьировавшейся в диапазоне 190-250°С, в реакционный раствор всыпали порцию 0.1 ммоль тонко-растертого ацетата кадмия дигидрата при энергичном перемешивании, что приводит к общему соотношению [Cd]:[OA] = 2:1. При этом реакционный раствор окрашивался в красный цвет. Затем при энергичном перемешивании реакционную смесь доводили до температуры роста нанопластинок T_2 , варьировавшейся в диапазоне 240-250°C, и температуру фиксировали. Через заданное время (обычно 15 мин) рост останавливался инжекцией 1 мл олеиновой кислоты и последующим закаливанием колбы в бане с водой со льдом. Для получения наночастиц с толщиной 1.2 нм (поглощение 512 нм) условия составляли $T_1 = 200-210^{\circ}C$, $T_2 = 240^{\circ}C$, время роста 15 мин, для получения наночастиц с толщиной 1.4 нм (поглощение 550 нм) условия составляли $T_1 = 240^{\circ}C$, $T_2 = 250^{\circ}C$, время роста 15 мин. Для выделения наночастиц при достижении температуры реакционной смеси 40-50°С добавлялся равный объем ацетона для коагуляции наночастиц, определяемого по помутнению раствора. Наночастицы отделялись от маточного раствора на центрифуге (6000 rpm, 10 мин), осадок промывался ацетоном. Затем процедура диспергирования/осаждения повторялась: осадок растворялся в минимальном объеме гексана (1 мл), осаждался равным объемом ацетона, отделялся центрифугированием и растворялся в гексане (2 мл).

Получение упорядоченных объемных ансамблей наночастиц CdSe.

Упорядоченные объемные ансамбли сферических наночастиц ("суперкристаллы") за счет самоорганизации на примере CdSe были получены медленным осаждением из пересыщенного раствора наночастиц в неполярном растворителе в присутствии осаждающего агента (олеиновой кислоты). Пересыщение достигалось уменьшением величины растворимости наночастиц либо за счет увеличения концентрации осаждающего агента либо понижения температуры. В типичном эксперименте ~10 мг наночастиц CdSe с максимумом поглощения 530 нм растворялось в 1 мл толуола, после чего

добавлялась по каплям олеиновая кислота до помутнения раствора и выпадения осадка (~ 200 мкл), после помутнения добавление сразу прекращалось. Полученный мутный раствор нагревался до 100°С, сопровождающемся растворением осадка и просветлением раствора. После этого горячий раствор оставлялся медленно охлаждаться с заданной скоростью 1°С/мин или 1°С/час до комнатной температуры для кристаллизации. Выросшие микрокристаллы либо анализировались в маточном растворе (оптическая микроскопия), либо отделялись от раствора, промывались ацетоном и сушились.

І.3. Протоколы синтеза наноструктур полупроводник1/полупроводник2.

Синтез наноструктур ядро-оболочка CdSe/CdS на основе сферических наночастиц CdSe.

Для синтеза наноструктур ядро-оболочка CdSe/CdS использовался свежеприготовленный 0.93 М раствор олеата кадмия в Ph₂O или ODE с соотношением [Cd]:[OA] = 1:3. Для роста оболочки толщиной 0.5-1 нм к 5 мл катионного прекурсора добавлялся раствор предварительно раствора приготовленных и очищенных наночастиц CdSe в гексане, так чтобы количество наночастиц составило 4-7.1017 штук (обычно 100-200 μl Концентрация концентрированного раствора). контролировалась ПО оптической плотности на длине поглощения нижнего по энергии перехода, которая составляла 10-30 см⁻¹. Ростовый раствор медленно нагревался в токе аргона до ~100°С и выдерживался до полного испарения гексана. Затем раствор нагревался до температуры роста, которая варьировалась в диапазоне 200-220°С. При достижении температуры роста с помощью шприцевого насоса по каплям вводилось 0.5 мл анионного прекурсора 1М TOP:Se со скоростью (4-5)·10⁻³ ммоль/мин при энергичном перемешивании. Во время инжекции красная окраска реакционного раствора усиливалась и темнела. После добавления всего прекурсора (обычно 60-90 мин) смесь выдерживалась дополнительные 30 мин для полноты реакции и охлаждалась на воздухе.

Например, для роста оболочки толщиной 0.6 нм на наночастицах CdSe со средним размером 3.0 нм количество затравочных наночастиц составило 7.10^{17} , температура роста 220°С, количество добавленного анионного прекурсора 0.1 мМ. Наночастицы выделялись как описано разделе 1.1 и растворялись в гексане (2 мл). Для роста оболочки большей толщины, полученные на данном этапе наноструктуры количественно добавлялись к 5 мл катионного прекурсора и цикл роста повторялся с требуемым количеством анионного прекурсора (до 0.5 мМ), после чего наноструктуры ядро/оболочка выделялись. Данный цикл роста повторялся необходимое число раз. При необходимости для дополнительного очистки полученных наноструктур от параллельно зародившихся наночастиц раствор наноструктур в гексане центрифугировался на скорости 10000 об/мин в течение 1 часа, что приводило слабо-окрашенный маточный К осаждению наноструктур, раствор, содержащий наночастицы, отбрасывался.

Синтез наноструктур ядро-оболочка CdSe/CdTe на основе сферических наночастиц CdSe.

Рост наноструктур ядро-оболочка CdSe/CdTe с толщиной оболочки 0.5-1 нм проводился аналогично CdSe/CdS со следующими модификациями. Как анионный прекурсор использовался 1М раствора TOP:Te. Окраска при росте изменялась к глубоко-красному, практически черному цвету. Для роста оболочки большей толщины цикл роста повторялся аналогично вышеописанному.

Синтез наноструктур CdS/ZnSe на основе сферических наночастиц CdS.

Рост наноструктур ядро-оболочка CdS/ZnSe на основе сферических наночастиц CdS проводился аналогично протоколу для наноструктур CdSe/CdS со следующими модификациями. В качестве катионного прекурсора использован 0.93 M раствор олеата цинка в ODE, полученный аналогично олеату кадмия, но с использованием ацетата цинка. Концентрация затравочных наночастиц CdS составила 2·10¹⁶ см⁻³. Для активации роста оболочки к 5 мл

катионного прекурсора перед ростом добавлялось 1.5 мМ додециламина. Температура роста составила 250-260°С, скорость добавления анионного прекурсора 1М раствора TOP:Se составляла 3·10⁻³ ммоль/мин. Окраска при росте изменялась от желтого к красному.

Синтез наноструктур CdTe/CdS на основе тетраподов CdTe.

Для роста наноструктур CdTe/CdS на основе тетраподов CdTe с толщиной оболочки 0.5-1 нм к 5 мл чистого Ph₂O добавлялся раствор разветвленных наночастиц CdTe в гексане, так чтобы количество наночастиц составило ~2-5·10¹⁷ штук (масса высушенной аликвоты ~30 мг). Концентрация контролировалась по оптической плотности на длине поглощения нижнего по энергии перехода, которая составляла 25 см⁻¹. Ростовый раствор медленно нагревался в токе аргона до полного испарения гексана, фиксируемого как рост температуры после нахождения на плато при испарении гексана. Затем раствор нагревался до температуры роста, которая составляла 220°С. Инжекционный раствор готовился смешиванием 0.5 мл 1 М ТОР:S и 5 мл 0.93 М свежеприготовленного олеата кадмия в Ph_2O (отношение [Cd]:[S] = 1:1) и добавлялся по каплям с помощью шприцевого насоса со скоростью 1.5.10-3 ммоль/мин при энергичном перемешивании. Окраска сохранялась практически черной. После добавления всего инжекционного раствора наноструктуры выделялись как описано в разделе 1.1 и растворялись в гексане (2 мл).

Синтез наноструктур CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe.

Рост наноструктур CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe проводился аналогично протоколу синтеза наноструктур CdTe/CdS со следующими модификациями. В качестве растворителя использовался ODE, в качестве анионного прекурсора - 1M TOP:Se. В качестве катионного прекурсора использовался 0.93 M раствор олеата кадмия в ODE с отношением [Cd]:[OA] = 1:3 роста оболочки на латеральной поверхности и [Cd]:[OA] = 1:2 для роста на торцах лучей. Использованное количество затравочных наночастиц составляло ~1-2·10¹⁷ штук. Температура роста составила 200°C. В типичном

синтезе при росте на торцах лучей для размера затравочных тетраподов с длиной и диаметром лучей 12 и 3 нм и оптической плотности ростового раствора 48 см⁻¹ при добавлении 0.5 ммоль смешанного прекурсора длина выросших доменов CdSe составила 10 нм. В ходе роста сохранялся глубокий черный, в очень тонком слое красный, цвет ростового раствора. Рост и выделение наночастиц проводилось аналогично наноструктурам CdTe/CdS.

Синтез нанокомпозитов SnO2@CdSe и SnO2@CdSe/CdS.

Нанокристаллические порошки SnO_2 были синтезированы путем осаждения гелей альфа-оловянной кислоты из водных растворов $SnCl4.5H_2O$ с последующей сушкой при 80° С и отжигом на воздухе при различных температурах: 300° , 500° или 70° С в течение 24 часов. Полученные порошки нанокристаллического SnO_2 смешивались с терпинеолом в качестве связующего до получения пасты и наносились методом трафаретной печати на изолирующие подложки с нанесенными золотыми контактами с шагом 1 мм. Образцы отжигались на воздухе при 300° С в течение 5 часов для удаления связки и получения пористых толстых пленок. Средняя толщина пленок составляла около 10-20 мкм.

Для проведения процедуры сенсибилизации использовались полученные толстые пленки матрицы SnO₂ и тщательно очищенные от примесей путем двукратного переосаждения растворы наночастиц CdSe или наноструктур CdSe/CdS в гексане. Нанокристаллические пленки SnO₂ погружались в раствор наночастиц или наноструктур в гексане с концентрацией ~ 2 мкМ и выдерживались 24 часа без доступа света. Затем пленки промывали гексаном для удаления неприкрепленных наночастиц и окончательно сушили на воздухе. Сенсибилизированные пленки были окрашены в желтоватый или оранжевый цвет из-за поглощения наночастиц.

Иммобилизация наноструктур CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe на поверхности золота.

Для иммобилизации наноструктур CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe на поверхности золота использованы наноструктуры с доменом CdSe,

селективно выращенном на торце лучей тетраподов. Иммобилизация проводилась на поверхности золотой пленки, нанесенных на кремниевые подложки. Подложки монокристаллического кремния с ориентацией (100) предварительно последовательно обрабатывались в ультразвуковой ванне в изопропаноле и ацетоне, затем сушились. Тонкая пленка золота с толщиной ~100-200 нм наносилась в вакуумной камере методом термического испарения. Подложки с пленкой золота помещались в раствор гександитиола в толуоле с концентрацией 1% (об.) на 24 часа для иммобилизации гександитиола. Затем подложки вынимались, промывались несколько раз толуолом и сразу же помещались в раствор подложки выдерживались 24 часа, после чего вынимались, промывались несколько раз толуолом и сущились. Подготовленные образцы были стабильны к деградации на воздухе 1-2 месяца.

I.4. Протоколы синтеза атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nOA₂]∞.

A. E=Se, n=2

160 мкл олеиновой кислоты и 0,26 г свежеперекристаллизованного дигидрата ацетата кадмия помещали в колбу, содержащую 20 мл растворителя ODE, дегазированного перед синтезом. Реакционную смесь нагревали до температуры инжекции Ті (обычно 120 ° С) в токе аргона. После достижения температуры данной температуры, 250 мкл 1М раствора селена в триоктилфосфине, разбавленного до 0,5 мл ОDE, быстро инжектировали в реакционную смесь при интенсивном перемешивании, инициируя зародышеобразование. После этого температуру повышали до температуры роста Тg (обычно 160 ° C) в течение 1 часа и оставляли на 5 часов для роста нанолистов с образованием опалесцирующего белого раствора. Наконец, реакцию останавливали быстрой инъекцией 2 мл ОА и затем охлаждением колбы до комнатной температуры. Наноструктуры осаждали добавлением равного объема ацетона, отделяли центрифугированием при 5000 об/мин в

течение 10 мин и несколько раз промывали ацетоном. В итоге белый осадок диспергировали в 2 мл гексана и опалесцирующую дисперсию хранили в холодильнике при 0 ° C.

Б. E=Se, n=3

Смесь, содержащую 0,13 г дигидрата ацетата кадмия, 0,08 мл олеиновой кислоты и 10 мл дегазированного октадецена, нагревали до 230°С в токе аргона. После этого инжектировали 100 мкл 1М раствора селена в триоктилфосфине и рост наноструктур продолжался при данной температуре в течение 30 мин. Затем вводили 1 мл олеиновой кислоты и реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Наноструктуры осаждали равным объемом ацетона и разделяли центрифугированием при 5000 об/мин. После 2–3 циклов осаждения и редиспергирования были получен светло-желтый раствор наноструктур в гексане с минимальным содержанием примесей.

B. E=Te, n=2, n=3, n=4

Смесь, содержащую 0,13 г дигидрата ацетата кадмия, 0,08 мл олеиновой кислоты и 10 мл октадецена, нагревали до 150 °C (n=2), 200 °C (n=3) или 230 °C (n=4) в токе аргона. После этого быстро инжектировали 100 мкл 1М раствора теллура в триоктилфосфине (n=2) или добавляли данное количество медленно по каплям (n=3 или n=4) и рост наноструктур продолжали в течение 30 мин. Затем вводили 1 мл ОА и колбу охлаждали до комнатной температуры. Наноструктуры осаждали добавлением равного объема ацетона, отделяли центрифугированием и растворяли в 2 мл гексана. После 2-3 циклов повторного осаждения и редиспергирования были получены растворы наноструктур в гексане с минимальным содержанием примесей.

Г. E=S, n=3

Смесь ацетата кадмия дигидрата (0.2 ммоль) и олеиновой кислоты (0.05 ммоль) в 6 мл октадецена нагревалась до температуры роста 200-240°С в токе аргона. При достижении заданной температуры инжектировалось 0.05 ммоль прекурсора халькогена (0.1 М раствор элементарной серы в октадецене). Рост наноструктур происходил в течение 30 мин с момента инжекции при

постоянной температуре. После этого добавлялся 1 мл ОА при энергичном перемешивании и смесь охлаждалась до комнатной температуры. Наноструктуры выделялись и растворялись в гексане.

Д. Синтез атомно-тонких наноструктур твердого раствора [Cd4{S_xSe_(1-x)}3OA₂]∞.

В качестве прекурсоров халькогенов использовались 0.05 М растворы серы и селена в ODE (S-ODE и Se-ODE). Растворы готовились растворением 0.1 ммоль элементарной S или Se в 2 мл ODE и нагреванием растворов при 180 °C в токе аргона.

Формирование наноструктур твердого раствора регулируемого состава достигалось с помощью смеси прекурсоров халькогени S-ODE и Se-ODE с молярными концентрациями серы, отвечающими заданному составу наноструктур. В типичном синтезе смесь 0.2 ммоль ацетата кадмия дигидрата, 0.1 ммоль ОА и 5 мл ОDE помещалась в реакционную колбу и нагревалась в токе аргона при непрерывном перемешивании. Когда температура достигала 240 °С, в колбу быстро инжектировалась смесь S-ODE и Se-ODE с общим количеством халькогенов, равным 0.1 ммоль. Рост продолжался в течение 45 мин при температурах 170 или 240 °С. После этого добавлялся 1 мл ОА при энергичном перемешивании и смесь охлаждалась до комнатной температуры. Наноструктуры выделялись и растворялись в гексане.

I.5. Протоколы обмена лигандов на поверхности атомно-тонких наноструктур [Cd_{n+1}E_nL₂]∞.

A. L=HDT, E= Se или Te, n=2, 3, 4

500 мкл раствора свежесинтезированных наноструктур в гексане разбавляли 2 мл гексана и добавляли 200 мкл гексадекантиола в атмосфере аргона. Раствор становился красным или темно-красным, когда начинался обмен лиганда. Смесь перемешивали в течение 7 дней при комнатной температуре для обмена лиганда. Наноструктуры, покрытые HDT, осаждали добавлением равного объема ацетона, отделяли центрифугированием и растворяли в 2 мл гексана. Хранили в холодильнике при 0 ° С.

Б. L=TGA, E= Se или Te, n=2, 3

500 мкл раствора свежесинтезированных наноструктур в гексане разбавляли 1 мл гексана и добавляли к смеси 100 мкл/1 мл TGA/NMF в токе аргона. Слой NMF становился красным или темно-красным, когда начинался обмен лиганда, и наноструктуры, покрытые TGA, переходили в полярную фазу NMF. Через 1 ч слой гексана удаляли и добавляли равный объем толуола для осаждения NS. Наноструктуры, покрытые ΤΓΑ, отделяли центрифугированием и растворяли в 2 мл чистого NMF. Растворитель заменяли метанолом в случае оптических измерений или манипуляций с испарением растворителя. Образцы наноструктур, покрытые TGA, хранили в атмосфере аргона в холодильнике при 0 ° С.

B. L=AcCys, E= Se или Te, n=2, 3

50 мг ацетилцистеина (L- или D-стереоизомер) растворяли в 1 мл ТГФ при обработке ультразвуком. Аликвоту 200 мкл нанолистов CdSe в гексане после синтеза осаждали ацетоном и растворяли в 1 мл раствора THF / ацетилцистеин (50 мг). Смесь становилась желтой, когда начинался обмен лиганда. Через 1 час реакции добавляли 1 мл ацетона и наноструктуры, покрытые AcCys, отделяли центрифугированием. Процедуру повторяли дважды, и наконец наноструктуры, покрытые AcCys, растворяли в 2 мл NMF. Образцы хранили в холодильнике при 0 ° C.

II. Методики численных расчетов.

1. Численное решение уравнения Шредингера для сферической потенциальной ямы со ступенчатым профилем потенциала в приближение эффективных масс.

Расчеты проведены в приближении эффективных масс. В расчетах учитывалась конечная высота барьеров потенциальных ям с окружающей средой. Следует отметить, что проводившиеся ранее расчеты энергии

перехода 1S_h-1S_e для наночастиц типа ядро/оболочка основывались на предположении о бесконечности потенциального барьера.

Рассмотривался случай сферической полупроводниковой наноструктуры ядро(1)/оболочка(2), расположенной в диэлектрической среде(3). Параметрами материалов являлись эффективные массы электрона и дырки обоих полупроводников, диэлектрические постоянные (ε 1, ε 2, ε 3), разрывы зон проводимости и валентной на гетерогранице (U_0^e и U_0^h) и на поверхности наноструктуры (U_s^e и U_s^h). Профили потенциальной ямы такой системы в сферической системе координат выглядят следующим образом:

$$U^{e}(r) = \begin{cases} U_{0}^{e}, & 0 < r < R \\ 0, & R < r < R + H \\ U_{S}^{e}, & R + H < r \end{cases}$$

Электрон:

$$U^{h}(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r < R \\ U^{h}_{0}, & R < r < R + H \\ U^{h}_{S}, & R + H < r \end{cases}$$

Дырка:

Решение уравнения Шредингера для структуры с такой геометрией в предположении отсутствия кулоновского взаимодействия дает следующий результат для волновых функций:

$$\Psi_{lm}^{pq}(r) = \frac{1}{\sqrt{r}} [A_{lm}^{pq} J_{l}^{1}(k_{pq}r) + B_{lm}^{pq} J_{l}^{2}(k_{pq}r)] Y_{lm}(\theta, \phi),$$

где p = c/s/m (ядро/оболочка/среда), q = e/h (электрон/дырка); $J_l^1 \{ J_l^2 \}$ – обычная $J_{l+1/2}(z) \{ Y_{l+1/2}(z) \}$ и модифицированная $I_{l+1/2}(z) \{ K_{l+1/2}(z) \}$ функции Бесселя для электрона {дырки}, заключенного в пределах потенциальной ямы или вне нее соответственно. Аргумент функции Бесселя зависит от энергии частицы:

$$k_{pq}(E) = \frac{\sqrt{2m_{pq}^* \left| E - U^q(r) \right|}}{\hbar}$$

Наложение стандартных граничных условий для волновых функций в центре КТ, на гетерогранице и на бесконечности позволяет рассчитать энергетический спектр наноструктуры ядро-оболочка, а так же волновые функции электрона и дырки. Полученные 1S (m=l=0) волновые функции описываются следующими уравнениями:

при $E > U_0^q$

$$\psi^{q}(r) = \begin{cases} \frac{A1^{q} \sin[rk_{cq}(E)]}{r}, & 0 \le r \le R, \\ \frac{A2^{q} \sin[k_{sq}(E)(r-R)] + B2^{q} \sin[k_{sq}(E)(r-R)]}{r}, & R \le r \le R+H, \\ \frac{A3^{q} \exp[-rk_{mq}(E)]}{r}, & R+H \le r \end{cases}$$

при $E < U_0^q$ электрон попадает в запрещенную в классической механике область и его волновая функция в ядре изменяется на:

$$\psi^{e}(r) = \frac{A1^{e}(\exp[rk_{ce}(E)] - \exp[-rk_{ce}(E)])}{r},$$
при $0 \le r \le R.$

Для дырки запрещенная область находится в оболочке и поэтому ее волновая функция изменяется именно там:

$$\psi^{h}(r) = \frac{A2^{h} \exp[(r-R-H)k_{sh}(E)] + B2^{h} \exp[-(r-R-H)k_{sh}(E)])}{r},$$
при $R \le r \le R+H.$

Результаты этого моделирования позволили получить оценочные количественные характеристики системы, в частности размер оболочки, при котором должен происходить переход тип I - тип II.

2. Методики моделирования электронных и оптических свойств атомно-тонких наноструктур методом функционала плотности.⁷

⁷ Моделирование методом функционала плотности проведено совместно с д.ф.-м.н, проф. Лебедевым А.И.

Расчеты зонной структуры и спектров поглощения атомно-тонких наноструктур из первых принципов были выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием программы ABINIT. Для корректного учета спин-неконтролируемого взаимодействия использовались LDA РАW. Интегрирование по зоне Бриллюэна псевдопотенциалы проводилось на сетке Монкхорста-Паха 8 × 8 × 2. Расчет проводился для периодических структур, состоящих из пластин (001) - ориентированного CdSe со структурой цинковой обманки, разделенных вакуумными слоями. Наноструктуры имели состав [Cd_{n+1}Se_nF₂]_∞ и толщину n от одного до шести монослоев (ML) и оканчивались слоями Cd с обеих сторон. Вакуумный слой 20 Å между пластинами оказался достаточным, чтобы пренебречь взаимодействием между слоем и его изображением. Чтобы сделать слои изолирующими, два концевых атома F были добавлены рядом с атомами Cd на обеих поверхностях компенсации заряда, для создаваемого дополнительной плоскостью Cd. Сначала была оптимизирована геометрия наноструктур (параметр решетки в плоскости и положения атомов) до тех пор, пока остаточные силы, действующие на атомы, не уменьшились до уровня ниже 5 10⁻⁶ На/Бор, затем рассчитывалась зонная структура. Спектры поглощения рассчитывались с помощью программы OPTIC пакета ABINIT путем суммирования вкладов всех межзонных оптических переходов в мнимую часть диэлектрической функции, выполненных на плотной сетке из k-точек в зоне Бриллюэна. Для корректного учета всех возможных электронных переходов в этих расчетах использовалось до 30 пустых зон проводимости. Сетка 26 × 26 × 26 с точками k использовалась для объемного CdSe, а сетки с точками k $26 \times 26 \times 1$ или более плотные использовались для наноструктур.

III. Методики анализа наночастиц и наноструктур.

1. Элементный анализ.

Анализ элементного состава методом рентгеноспектрального

микроанализа (РСМА) проведен на приборе ReSPECT с энергодисперсионным микроанализатором. Для пробоподготовки на подложку накапывались концентрированные растворы наночастиц в гексане и высушивались. Элементный состав анализировался по линиям K_{α1} (23174 эВ для Cd; 27473, 11223, 2308 эВ для Te, Se, S соответственно).

Анализ элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа проводился на сканирующем электронном микроскопе Zeiss LEO Supra 50VP, оборудованным энергодисперсионным детектором X-max 80 (Oxford Instruments). Было установлено ускоряющее напряжение в колонне 15 кВ. Пробоподготовка образцов включала в себя получение относительно толстых пленок наночастиц на поверхности монокристаллического кремния.

Анализ элементного состава методом рентгеновской флуоресценции (РФлА) проведен на рентгено-флуоресцентном спектрометре Bruker M1 Mistral. Анализ проводили на концентрированных растворах наночастиц в толуоле в пластиковых стаканчиках. Энергия возбуждающего излучения составила 40 кэВ. Элементный состав анализировался по линиям Cd - K_{α1} 23122 эВ и K_{β1} 26034 эB, Se - K_{α1} 11194 эB и K_{β1} 12176 эB, Te - K_{α1, β1} 27434 эB.

2. Рентгеновская дифракция.

Анализ методом рентгеновской дифракции проводился на дифрактометрах Rigaku D/Max 2500V/PC и ДРОН-4-07 на CuK_{α} излучении в геометрии на отражении. Рентгенограммы записаны в диапазоне углов 2 Θ 10°-65° с шагом 0.1° (обзорные дифрактограммы) или 0.02° (уточнение профиля) с временем накопления 1-100 с для достижения интенсивности (3-8)·10³ импульсов для основных отражений (для уточнения профиля) с временем накопления 10 с/точка. Дифрактограммы регистрировались с образцов, приготовленных нанесением концентрированного раствора наночастиц или наноструктур в легкокипящем растворителе на подложки монокристаллического кремния, нарезанного вдоль плоскостей (311) или (100), и последующим высушиванием. В случае подложек кремния (100) возникал дополнительный рефлекс от подложки на 34° 2 Θ .

Профильный анализ дифрактограмм выполнялся в программе "WinXPOW". Экспериментальный профиль аппроксимирован суперпозицией рефлексов с профилем Войта для достижения интенсивности разностной дифрактограммы менее 1%. По ширине рефлексов с помощью формулы Шерера проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния. Индексирование отражений и расчет параметра элементарной ячейки проводился в программе Cell.

3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Обзорная просвечивающая электронная микроскопия низкого разрешения выполнена на микроскопе LEO912 AB OMEGA при ускоряющем напряжении 100 кэВ. Образцы для съемки наносились на сетки для микроскопии (200 mesh) с пленкой из формвара или углеродным напылением. Образцы наносились в виде капли раствора в легкокипящем растворителе (гексан для наночастиц с неполярной поверхностью или метанол для образцов с полярной поверхностью), разведенного до концентрации порядка ~10-100 мкг/мл (~1013-10¹⁴ шт/см³, оптическая плотность на экситонном переходе ~0.01) с последующим высушиванием. Съемка велась преимущественно в областях утонения пленки для повышения контраста. Для статистического анализа размеров для сферических наночастиц изображение обрабатывалось в программном пакете Image-Pro Plus для поиска сферических объектов, включая ~10000 измерений. В случае анизотропных нанокристаллов изображения обрабатывались в ручном режиме по ансамблю 150-200 частиц. Анализ размеров проводился с использованием программы ImageJ.

4. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР).

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), просвечивающая микроскопия в сканирующем режиме (СПЭМ) выполнены на микроскопах: Titan 80-300 TEM/STEM, оборудованным кольцевым темнопольным детектором высокоугловых электронов (HAADF),

энергодисперсионным спектрометром (Phoenix System, EDAX, Mahwah) и постколоночным фильтром (Gatan, Pleasanton), ускоряющее напряжение 300 кэВ; Carl Zeiss LIBRA 200 с кольцевым темнопольным детектором высокоугловых электронов (Fischione) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Карты элементного состава с использованием энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (STEM-EDX) регистрировали на кремниевом дрейфовом детекторе X-MAX 80 T (Oxford Instrument). Карты STEM-EDX генерировались по интенсивности линий Cd - L_{α 1}, L_{β 1}, S - K_{α 1}, K_{β 1} и Se - L_{α 1}, L_{β 1}, L_{β 2}. Для проведения Быстрого Преобразования Фурье (FFT) изображений использована программное обеспечение ImageJ.

5. Растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Исследование морфологии полученных образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводилось на микроскопе Zeiss Supra 40 (Германия) при ускоряющем напряжении от 1 до 5 кВ. Изображение формировалось с помощью детектора вторичных электронов InLens. Для пробоподготовки гибридных наноструктур капля разбавленного раствора наносилась на полированную поверхность кремния (100) и высушивалась. В полупроводник1/полупроводник2 случае наноструктур исследования свежеприготовленных образцах проводились наноструктур, на иммобилизованных на золотой пленке, нанесенной на кремниевую подложку. В случае наноструктур на основе нанокристаллического диоксида олова образцы готовили растиранием порошка в ступке в этаноле и нанесением капели суспензии на полированную поверхность кремния (100).

6. Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием.

Спектры инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) регистрировали на FTIR-спектрометре Perkin-Elmer Frontier при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹. Для всех измерений коллоидные растворы наночастиц осаждали и затем повторно диспергировали в чистом гексане (для гидрофобных лигандов) или ацетоне (для гидрофильных лигандов). Образцы для анализа готовили путем смешивания капли раствора

наночастиц с порошком KBr с последующим прессованием в таблетки после испарения растворителя. Для приготовления стандартов каплю раствора лиганда в легколетучем растворителе аналогично смешивали с порошком KBr с последующим прессованием в таблетки.

7. Термогравиметрический анализ.

Исследование потери массы при термическом разложении образцов гибридных атомно-тонких наноструктур проводилось на приборе NETZSCH STA 449, совмещённом с масс-спектрометром QMS 409. Для анализа использованы высушенные порошки наноструктур, полученные испарением легкокипящего растворителя из растворов наноструктур. Порошки нагревались в токе аргона со скоростью 5°C/мин в платиновых тиглях интервале температур от 25°C до 800°C. Величина потери массы, обусловленная потерей органического лиганда, далее использовалась для расчета состава наноструктур.

8. Электро- и фотофизические измерения.

Полевые зависимости проводимости были измерены в сильных полях до 2000 В/см. Расстояние между контактами было в этом случае было 40 µм, что позволило получить напряженность поля до 2000 В/см при малых внешних напряжениях (до 10 В). Непосредственно перед измерениями все образцы были отожжены при 300 °C в осушенном кислороде, что минимизировало вклад ионной проводимости. Вольт-амперные характеристики изучались при комнатной температуре при частоте развертки поля 10³ В/с, чтобы исключить нагрев образца и уменьшить гистерезис, связанный с возможным вкладом ионной проводимости. Использован цифровой комплекс генераторосциллограф (Веллеман).

Фотопроводимость сенсибилизированных пленок исследовалась в камере, защищенной от фонового освещения. Фотоотклик регистрировался электрометром Keithley 6517 по изменению проводимости образца при освещении. Зависимость фотопроводимости от времени при периодическом переключении освещения регистрировалась с целью исследования процессов

отклика и релаксации. В качестве источника освещения использовались миниатюрные светодиоды мощностью 5 мВт/см² на длине волны размерного перехода наночастиц. Прямоугольную импульсную модуляцию освещения осуществляли с помощью цифрового генератора К8016 (Веллеман). При исследовании зависимости интенсивности освещения применялось различное соотношение времени включения/выключения света в течение одного цикла с частотой 1 кГц для изменения интегральной интенсивности освещения. Это соответствует эффективному освещению $I_{eff} = I_0 \cdot t_{on} / t_{off}$, где t_{on} - время интервала «включено», t_{off} - время интервала «выключено» и I_0 - интенсивность внешнего освещения (5 мВт/см²). Все измерения проводились при комнатной температуре в сухом воздухе.

9. Спектроскопия поглощения.

Спектры поглощения регистрировались на приборах Varian Cary 50. Анализировались растворы наночастиц в спектроскопически чистых растворителях (как правило, для неполярных наночастиц использовался гексан, для полярных наночастиц - метанол) с оптической плотностью <1 на длине волны анализируемых полос поглощения. Съемка проводилась в диапазоне длин волн 200-1000 нм со скоростью 60 нм/мин (обзорные спектры) или 10 нм/мин (уточнение профиля). Здесь и далее в оптических методах использовались кварцевые кюветы Hellma Analytics с длиной оптического пути в диапазоне 0.2 – 1 см в зависимости от задачи. При работе в УФ диапазоне 200-400 нм особое внимание уделялось очистке исследуемых растворов от поглощающих примесей, для чего проводилось осаждение наночастиц и их растворение в спектроскопически чистом растворителе. Для анализа переходов с низким коэффициентом экстинкции (полосы с переносом заряда) съемка проводилась сначала для разбавленных растворов для визуализации интенсивных размерных переходов, затем для более концентрированных (примерно в 10 - 30 раз) растворов анализировался переход с переносом спектры математически сшивались заряда, И представлялись в логарифмической шкале. Для анализа и обработки спектров

использовалось программное обеспечение Varyan, программы PeakFit и SigmaPlot. Разложение спектра на компоненты проводилась с использованием функций Гаусса или Лоренца. Для описания фона, связанного с рассеянием, использовалась степенная функция.

Размер сферических наночастиц определяли по длине волны нижнего по энергии максимума экситонного поглощения. Концентрация сферических рассчитана оптической наночастиц ИЗ величины плотности полосы экситонного поглощения. Коррекция интенсивности полосы проводилась на отношение FWHM полосы поглощения образцов к FWHM полос поглощения. Для оценки дисперсии размера наночастиц анализировалась величина FWHM нижней по энергии полосы после разложения спектра на компоненты. Разложение на компоненты проводилось в программе PeakFit. Стандартное отклонение частиц в распределении по размеру для гауссова профиля рассчитывалось по соотношению $\Gamma_i = (E_i - E_g) \cdot 2\Delta R/R$, где $\Gamma_i = FWHM/2ln2$ уширение полосы, ΔR –стандартное отклонение размеров, R – средний размер, E_i – энергия i-перехода, E_g – величина запрещенной зоны объемного полупроводника. Предполагалось, что основной вклад дает неоднородное уширение, распределение частиц подчинено нормальному распределению, а вклад однородного уширение мал (за исключением двумерных наночастиц).

В случае наноструктур полупроводник1/полупроводник2 для определения коэффициентов поглощения при росте данных наноструктур измерялось поглощение для исходных затравочных наночастиц в ростовом растворе, затем, по мере роста второго полупроводника, анализировалось поглощение для наноструктур полупроводник1/полупроводник2, считая число таких наноструктур равным числу затравочных наночастиц, т.е. изменение поглощения, связанное с формированием оболочки. Это позволило отследить изменение молярного коэффициента поглощения, если известна концентрация Свойства наноструктур единообразия затравочных наночастиц. для рассматривались в зависимости от объема оболочки. Для вычисления объема наноструктуры из данных ПЭМ исходя из определенных линейных размеров,

наноструктуры аппроксимировалась тетраэдром (CdSe/CdS), цилиндром или комбинацией сфер и цилиндров (CdTe/CdSe или CdTe/CdS), комбинацией сфер и полусфер (CdS/ZnSe), как показано на схематичных изображениях наноструктур. Для вычисления непосредственно оболочки из объема наноструктуры вычитался объем затравочной наночастицы.

10. Исследование кинетики и *in-situ* роста наночастиц.

Кинетика роста на примере наночастиц CdTe исследована в дифениловом эфире в интервале температур инжекции 160-230°С. Длительность инжекции прекурсора TOP: Te составила 0.3 секунды из анализа видеосъемки. На первой минуте синтеза пробы отбирали каждые 10 с, затем интервалы времени между отбором проб увеличивалось до 1 мин. Пробы (50 мкл) отбирались с помощью микрошприца Hamilton с точностью ± 5 мкл. После отбора каждой аликвоты микрошприц промывался равным количеством (50 мкл) гексана, промывная жидкость объединялась с аликвотой, затем общий объем пробы доводился гексаном до 1.0 мл. Съемка спектров поглощения проводилась в кювете с длиной оптического хода 1 мм.

Для исследования процессов роста проводились спектроскопические исследования *in-situ* с использованием погружной оптоволоконной приставки. Длина оптического пути составила 10 мм. Источником служила ксеноновая лампа Ocean Optics PX-2, 220-750 нм, средняя мощность 9.9 Вт, частота 220 Гц. Регистрация сигнала проводилась спектрометром Ocean Optics USB4000 в спектральном диапазоне 200-800 нм при частоте съемки 10 Гц, времени накопления 10 мс.

11. Спектроскопия люминесценции и возбуждения люминесценции.

Оптические спектры фотолюминесценции при комнатной температуре снимались на приборах Ocean Optics USB400 и Perkin-Elmer LS 55. Анализировались разбавленные растворы наночастиц и наноструктур в спектроскопически чистых растворителях с оптической плотностью <<1 на длине волны анализируемых полос люминесценции. Съемка проводилась в диапазоне длин волн 400-1000 нм. Использовались люминесцентные

1x1 см с 4 полированными гранями. Спектры кварцевые кюветы регистрировались в диапазоне длин волн 380-1000 нм с возбуждением на длинах волн 380 или 405 нм на Ocean Optics USB400 или с подстройкой длины волны возбуждения в диапазоне 300-400 нм на Perkin-Elmer LS 55. Для определения квантового выхода люминесценции в качестве стандартных образцов использовались разбавленные растворы флуоресцеина или родамина 6Ж в этаноле. Спектры возбуждения фотолюминесценции регистрировались с помощью флуоресцентного спектрометра Perkin-Elmer LS 55 путем мониторинга интенсивности низкоэнергетической размерно-зависимой полосы люминесценции при сканировании длины волны возбуждения люминесценции в корректируемом в зависимости от задачи диапазоне 200-400 HM.

12. Время-разрешенная спектроскопия люминесценции.

Затухания флуоресценции были получены с использованием PicoQuant Time системы счета одиночных фотонов с временной корреляцией (TCSPC) Harp 100. Разбавленный раствор наноструктур в гексане возбуждались лазером 405 нм комнатной температуре. Время-разрешенное детектирование сигнала фотолюминесценции проводилось на длине волны, отвечающему максимуму соответствующей полосы в стационарном спектре фотолюминесценции.

13. Исследование температурных зависимостей фотолюминесценции.

температурной Исследования зависимости фотолюминесценции И фотолюминесценции при низкой температуре проводились на образцах наноструктур, диспергированных в полиметилметакрилат (PMMA) И нанесенных на медный держатель. Концентрация наноструктур в матрице подбиралась таким образом, чтобы результирующая пленка имела интенсивность люминесценции менее 1000 у.е. Охлаждение держателя проводилось в жидком гелии в криостате замкнутого цикла, снабженного нагревателем. Стартовая температура съемки спектров фотолюминесценции была 10К, шаг съемки 20К. Возбуждение люминесценции проводилось He-Cd лазером с длиной волны возбуждения 325 нм. Спектры люминесценции

детектировались в спектрометре Andor SR-303i с интегрированной CCD камерой Andor iDus.

14. Спектроскопия кругового дихроизма.

Спектры кругового дихроизма (КД) записаны на спектрополяриметре Chirascan (Applied Photophysics) в диапазоне 300-500 нм диапазон длин волн скоростью сканирования 10 нм/мин, шагом 1 нм co и временем интегрирования 3 с. Круговой дихроизм образцов был выражен как ΔA , т.е. разница в поглощении света с правой и левой поляризациями. Для улучшения отношения сигнал/шум для спектров КД использовались накопление нескольких спектров и фильтрация Фурье со сглаживанием. Измерения комнатной температуре проводили при на коллоидных растворах наноструктур в гексане или NMF, разбавленных до оптической плотности <1 с длиной оптического пути 1 см.