

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**ГРАФОВА ВАЛЕРИЯ ПАВЛОВНА**

**Атомарно-тонкие гибридные наноструктуры производных  
ZnSe: синтез в коллоидных системах, структура и  
оптические свойства**

1.4.15 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук  
Васильев Роман Борисович

Москва – 2023

## Список используемых сокращений

НС – наноструктура

МС – монослой

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

PLQY – квантовый выход фотолюминесценции

ТГА – термогравиметрический анализ

КД – круговой дихроизм

FTIR – ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием

TGA – тиогликолевая кислота

Cys – L-цистеин

AcCys – N-ацетил-L-цистеин

MPA – меркаптопропионовая кислота

Ac – ацетатная группа

OA – олеиновая кислота

OctAm – октиламин

OAm – олеиламин

TOP – триоктилфосфин

## Оглавление

Введение	4
1. Обзор литературы	10
1.1. Характеристика и особенности кристаллической структуры и электронных свойств 3D, 2D, 1D, 0D полупроводников типа A <sup>II</sup> B <sup>VI</sup>	10
1.1.1. Основные физико-химические свойства трехмерных бинарных соединений типа A <sup>II</sup> B <sup>VI</sup>	10
1.1.2. Зонная структура трехмерных бинарных соединений типа A <sup>II</sup> B <sup>VI</sup>	12
1.1.3. Квантоворазмерный эффект и изменение электронно-оптических свойств полупроводниковых наноструктур на его основе	14
1.2. Методы коллоидного синтеза полупроводниковых наноструктур	22
1.2.1. Кинетические и термодинамические условия контроля формы НС	25
1.3. Рост нанопластинок A <sup>II</sup> B <sup>VI</sup> и их оптические свойства	28
1.3.1. Механизмы роста нанопластинок A <sup>II</sup> B <sup>VI</sup>	28
1.3.1.1. Получение двумерных НС на основе ZnSe	30
1.3.2. Полупроводниковые гетеропереходы и рост НП ядро/оболочка	32
1.4. Контроль состава лигандов	34
1.4.1. Классификация лигандов	37
1.4.2. Методы изучения связи лиганда с нанокристаллом	39
1.4.3. Методы обмена лигандов	41
1.4.4. Обмен лигандов на двумерных нанопластинках CdSe	44
1.5. Выводы и постановка задачи исследования	45
2. Экспериментальная часть	47
2.1. Материалы и реагенты	47
2.2. Синтез образцов	47
2.3. Методы исследования	51
3. Результаты и их обсуждение	55
3.1. Получение двумерного ZnSe в коллоидных системах	55
3.1.1. Получение индивидуальных популяций 2.5 МС и 4 МС	55
3.1.2. Особенности роста нанопластинок ZnSe 2.5 МС	60
3.2. Морфология нанопластинок ZnSe	65
3.3. Кристаллическая структура	71
3.4. Состав нанопластинок и их поверхности	82
3.4.1. Обмен нативных лигандов	89
3.4.2. Модифицирование цинковой базальной плоскости органическими лигандами	97
3.4.3. Получение гетероструктуры ZnSe/ZnS на основе ZnSe 3.5 МС	101
3.5. Оптические свойства	103
Выводы	107
Список Литературы	110

## Введение

Нанокристаллы и наноструктуры на основе халькогенидов цинка вызывают большой интерес в силу выраженных размерно-зависимых свойств и экситонных эффектов, перспективных для применения в фотокатализе, светодиодах, транзисторах, фотодетекторах, биосенсорах и т.д. Среди материалов  $A^{II}B^{VI}$  халькогениды цинка являются прямозонными полупроводниками со сравнительно большими запрещенными зонами (ZnS 3.7 эВ, ZnSe 2.7 эВ и ZnTe 2.2 эВ) и выраженными экситонными эффектами, что открывает путь к УФ спектральному диапазону [1]. Все это делает задачу получения нанокристаллов и наноструктур халькогенидов цинка актуальной.

Многочисленные исследования показывают, что физические и химические свойства полупроводниковых кристаллов определяются не только элементарным составом и размерами в силу квантово-размерных эффектов, но и формой наноструктуры [2,3]. Таким образом, получение нанокристаллов различной морфологии – важная фундаментальная и прикладная задача, открывающая возможности новой степени контроля свойств. На данный момент существует множество работ по получению халькогенидов цинка в виде квантовых точек (0D) и наностержней (1D), однако исследования по двумерным наноструктурам или нанопластинкам (2D) халькогенидов цинка практически отсутствуют. Такого рода 2D нанопластинки с двумерной электронной структурой представляют новый класс полупроводниковых материалов с атомарно точной толщиной, заданной с точностью одной атомной плоскости, и рекордно узкими экситонными полосами поглощения и люминесценции, как было показано для 2D наноструктур халькогенидов кадмия, что исключительно важно для приложений фотоники и оптоэлектроники [4]. Однако класс полупроводниковых 2D нанопластинок, выращенных коллоидными методами, ограничивается к настоящему времени почти исключительно халькогенидами кадмия. Основная причина заключается в том, что двумерный рост неслоистых халькогенидов цинка по методикам, ранее разработанным для халькогенидов кадмия, оказывается невозможен из-за меньшей свободной энергии их образования [5].

В литературе описан метод анизотропного коллоидного роста наноструктур CdSe, CuS и PbS посредством сборки кластеров «магического размера» в ламеллярной системе из коротко- и длинноцепочечных аминов. Преимущество такого метода в том, что он подходит как для широкого класса слоистых, так и не слоистых материалов [6]. Поэтому

в данной работе будет использоваться именно этот метод роста двумерных атомно-тонких нанопластинок халькогенидов цинка.

2D морфология наноструктур, помимо уникальной двумерной электронной структуры, интересна с точки зрения большой роли стабилизирующих лигандов. Большая доля атомов на поверхности вместе с предельно тонкой толщиной, составляющей единицы атомных плоскостей для 2D наноструктур, приводит к доминирующему вкладу атомов на поверхности в свойства таких наноструктур. Как было показано для 2D наноструктур халькогенидов кадмия [4], образование ковалентных связей лиганд – поверхностные атомы, а также механические напряжения из-за несоответствия параметра кристаллической решетки и размера якорной группы лиганда, приводят к существенной модификации оптических свойств наноструктур. В дополнение, лиганды выполняют защитную функцию, стерически препятствуя окислению наноструктуры, а также позволяют модифицировать полярность поверхности наноструктур, обеспечивая их диспергируемость в растворителях различной природы.

Анализ литературы по полупроводниковым коллоидным наноструктурам (НС) показал, что в основном материалы на основе ZnSe представлены как 0D и 1D НС, при этом исследования в области двумерных НС практически отсутствуют, например, последний обзор по  $A^{II}B^{VI}$  2D НС из 580 ссылок на литературные источники содержит только две, посвященные селениду цинка [4], что еще раз подчеркивает новизну данной работы.

Таким образом, **целью данной работы** является разработка методик синтеза атомарно-тонких 2D наноструктур производных селенида цинка в коллоидных системах и исследование их состава, кристаллической структуры и оптических свойств.

В связи с этим в настоящей работе поставлены следующие **задачи**:

- 1) Разработать условия коллоидного роста двумерных атомарно-тонких наноструктур селенида цинка с толщиной менее нанометра в коллоидной системе олеат цинка – длинноцепочечные амины – прекурсор селена
- 2) Проанализировать формирование 2D наноструктур селенида цинка методом спектроскопии поглощения непосредственно в ходе роста в коллоидной системе
- 3) Разработать методики модификации поверхности наноструктур путем обмена нативных лигандов на лиганды X-типа различной природы, включая хиральные лиганды, и рост неорганической оболочки

4) Установить состав, кристаллическую структуру, морфологию и координацию лигандов для полученных наноструктур в зависимости от условий роста и последующего обмена лигандов

5) Определить оптические свойства полученных наноструктур комплексом методов в зависимости от условий синтеза

6) Установить корреляции между оптическими характеристиками экситонных переходов в полученных наноструктурах от их состава, морфологии и поверхностного лиганда с точки зрения достижения узкополосного поглощения и люминесценции

**Объектами исследования** являются двумерные атомарно-тонкие наноструктуры 2D ZnSe толщиной 2.5 и 4 монослоя (МС), полученные методом роста в коллоидных системах, наноструктуры с модифицированной поверхностью 3.5, МС и 4.5 МС, полученные с помощью обмена лигандов, включая гетероструктуры ядро/оболочка состава ZnSe(3.5 МС)/ZnS(2.5 МС).

**Научная новизна** результатов проведенных исследований заключается в следующем:

- Найдены условия формирования популяций двумерных наноструктур селенида цинка с разной толщиной, заданной с точностью один монослой, в коллоидной системе олеиламин-октиламин-октадецен-олеат цинка, в том числе оптимальные условия формирования ранее неописанной популяции наноструктур с экситонным максимумом поглощения 293 нм

- Установлено, что популяция наноструктур ZnSe с экситонным максимумом поглощения 293 нм имеет кристаллическую структуру вюрцита и полярные базальные грани, терминированные атомами селена. Толщина данной популяции, установленная комплексом методов, составляет 0.6 нм (2.5 монослоя) при латеральном размере до 800 нм, а элементный состав отвечает формульному соотношению  $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$ . Показано, что данная популяция демонстрирует интенсивную экситонную люминесценцию

- Разработаны подходы к обмену лигандов на поверхности двумерных наноструктур  $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$ , в том числе получены наноструктуры с составом  $[Zn_4Se_3L_2]$ , где L – хлорид ион  $Cl^-$ , тиолатная форма тиогликолевой кислоты  $SCH_2COOH^-$ , тиолатная форма ацетилцистеина  $SCH_2CHNHCH_3COCOON^-$ . Проведение обмена лигандов позволило сдвигать спектральное положение узких экситонных полос

поглощения до 40 нм в красную спектральную область, сохраняя экситонную люминесценцию в диапазонах УФ-А и УФ-В.

**Практическая значимость** результатов проведенных исследований работы обусловлена потребностью в методах синтеза полупроводниковых наноструктур, не содержащих кадмий, используемых в качестве материалов для создания оптических устройств. Полученные наноструктуры, проявляющие узкополосную люминесценцию в диапазонах УФ-А и УФ-В с заданным с точностью 1 нм спектральным положением максимума, представляют интерес для создания светоизлучающих устройств ультрафиолетового диапазона.

**Достоверность результатов** обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов. Элементный состав наноструктур был проанализирован на основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Состав лигандов на поверхности наноструктур исследован методом ИК-Фурье спектроскопии. Морфология и размер наноструктур изучены методом просвечивающей электронной микроскопии, в том числе с картированием элементного состава. Кристаллическая структура образцов определена из данных электронной и рентгеновской дифракции. Оптические свойства проанализированы по совокупности данных спектроскопии поглощения, люминесценции, и кругового дихроизма, в том числе зарегистрированных в ходе синтеза.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- Рост наноструктур ZnSe в системе олеат цинка-октадецен-олеил-и октиламин - элементный селен при низких (~120 °C) температурах позволяет получить двумерную морфологию и приводит к существенному увеличению латеральных размеров двумерных листов до 800 нм с трансформацией базальных плоскостей в анион-терминированные с сохранением структуры вюрцита, что соответствует составу наноструктур  $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$ .

- Полярные базальные плоскости наноструктур  $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$  могут быть модифицированы путем обмена лигандов в полярных органических растворителях, что позволяет изменять состав наноструктур. Например, взаимодействие с  $ZnCl_2$  приводит к формированию наноструктур состава  $[Zn_4Se_3Cl_2]$ , формально соответствующего прецизионному увеличению толщины точно на 2 атомных плоскости

цинка, что обуславливает сдвиг экситонных полос поглощения и люминесценции в длинноволновую область.

- Прецизионно заданная толщина с точностью один монослой полученных наноструктур состава  $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$  приводит к рекордно узким экситонным полосам (ширина  $\sim 10$  нм) при комнатной температуре в спектрах поглощения и люминесценции вследствие отсутствия неоднородного уширения.

**Личный вклад автора** заключается в критическом анализе литературных данных, выборе условий экспериментов, синтезе образцов, анализе свойств комплексными методами и обобщении экспериментальных данных. Все экспериментальные данные, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. Часть инструментальных исследований выполнена при участии к. ф.-м. н. Зайцева В.Б. (спектры люминесценции), к.т.н. Абрамчука С.В. (ПЭМ), к. ф.-м. н. Табачковой Н.Ю. (ПЭМ), к. ф.-м. н. Максимова С.В. (ПЭМ), Баранова О.Е. (спектры КД), д.х.н. Кнотько А.В. (рентгеновская дифракция), к.х.н. Шаталовой Т.Б. (ТГА), к.х.н. Графова О.Ю. (РФЭС). В основу работы положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период 2019-2023 гг. в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Работа выполнена в рамках научных исследований по проекту РФФ № 22-13-00101.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены в восьми международных и российских конференциях: XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2023", XXI Всероссийская конференция "Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов", Всероссийская научная конференция с международным участием "Енисейская фотоника — 2022", XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022", Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», АПНХ-2020: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», VII Всероссийская конференция по наноматериалам.

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 3 статьях в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, а также в тезисах 8 докладов на конференциях.

**Объем и структура диссертационной работы.** Научно-квалификационная работа изложена на 118 страницах, содержит 87 рисунков, 9 таблиц, и 108 ссылок на литературные источники. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы.

## 1. Обзор литературы

### 1.1. Характеристика и особенности кристаллической структуры и электронных свойств 3D, 2D, 1D, 0D полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$

#### 1.1.1. Основные физико-химические свойства трехмерных бинарных соединений типа $A^{II}B^{VI}$

Соединения типа  $A^{II}B^{VI}$  являются прямозонными полупроводниками, благодаря чему на их основе можно создавать материалы с высокой вероятностью излучательной рекомбинации, что задает вектор их основных применений. Несравненные преимущества полупроводников типа  $A^{II}B^{VI}$  позволяют им сохранять лидирующие позиции в качестве материалов, используемых для производства фотоэлементов, лазеров, диодов, солнечных батарей, приборов ночного видения, биосенсоров. Все представители данного типа полупроводников существуют преимущественно в двух кристаллических структурах: цинковой обманки с пространственной группой  $F43m$  и вюрцита с пространственной группой  $P6_3mc$  (рис. 1) [7].

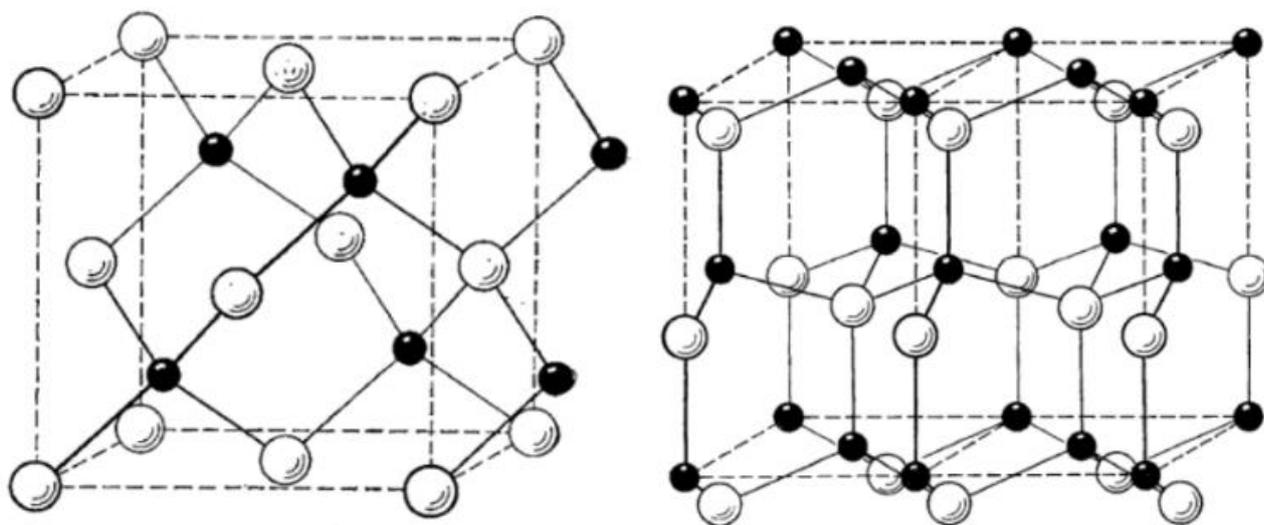


Рисунок 1. Структура сфалерита (цинковой обманки) слева, и структура вюрцита справа [7].

Упомянутые выше кристаллические структуры можно рассматривать как производные плотнейших шаровых упаковок, в данном случае плотнейшую упаковку образуют анионы, промежуточные положения которых занимают катионы. Плотнейшие упаковки в этом случае реализуются кубические, гексагональные или смешанные. При комнатной температуре, за редким исключением, полупроводниковые соединения кристаллизуются в одном типе упаковки (табл. 1). В ряде случаев, при высоком давлении, осуществляется фазовый переход из сфалерита в вюрцит, а также переход из

вюрцита в кристаллическую решетку поваренной соли. Так как природа химической связи, наряду с атомными радиусами, определяет расположение атомов в кристаллах, необходимо упомянуть, что для соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  характер связи меняется от ионного к ковалентному, а в большинстве случаев имеет смешанный характер (табл. 1.).

*Таблица 1. Некоторые структурные характеристики соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Параметры кристаллической решетки приведены для 300 К [8]*

Соединение	Степень ионности связи	Реализуемые типы кристаллической структуры	zb a(Å)	w a(Å)	w c(Å)
ZnO	0.616	w	4.47	3.2495	5.2069
ZnS	0.623	w, zb	5.4102	3.8226	6.2605
ZnSe	0.630	zb	5.6692	3.996	6.626
ZnTe	0.609	zb	6.1037	4.27	6.99
CdO	0.785	rs	5.148 <sup>a</sup>	3.678 <sup>a</sup>	5.825 <sup>a</sup>
CdS	0.685	w	5.825	4.1367	6.7161
CdSe	0.699	w	6.077	4.2999	7.0109
CdTe	0.717	zb	6.481	4.57	7.47

Рассматривая кристаллические структуры сфалерита и вюрцита следует подчеркнуть, что кроме очевидной разницы строения, они обладают также и разными свойствами. Например, у сфалерита наблюдается искажение решетки, в то время как у вюрцита это же смещение подрешетки, предположительно, происходит дважды. Причиной второму искажению может служить немного более прочная связь между атомами, которая еще более усиливается благодаря первому искажению решетки, что приводит к необходимости установления равновесий между связями. Кристаллическую структуру цинковой обманки можно представить в виде сетки постоянных дипольных моментов, которые уравниваются благодаря наличию центра симметрии. Кристаллы вюрцита же напротив, этой симметрии не имеют, что приводит к возникновению параллельной кристаллографическому направлению [0001] полярной оси, дающей вюрциту пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства, а при

нагревании или охлаждении может создаваться разность потенциалов противоположных знаков [7].

### 1.1.2. Зонная структура трехмерных бинарных соединений типа $A^{II}B^{VI}$

Если же обратиться к зонной структуре соединений типа  $A^{II}B^{VI}$ , то для обеих кристаллических фаз экстремумы валентной зоны и зоны проводимости будут совпадать с центром зоны Бриллюэна (рис. 2). Самое низкое состояние валентной зоны построено из s-орбиталей анионов, а центрированные p-орбитали анионов с малой долей катионных орбиталей могут образовывать более высокие состояния, в то время как наличие зоны проводимости является следствием центрирующихся на катионах s- и p-орбиталей [7].

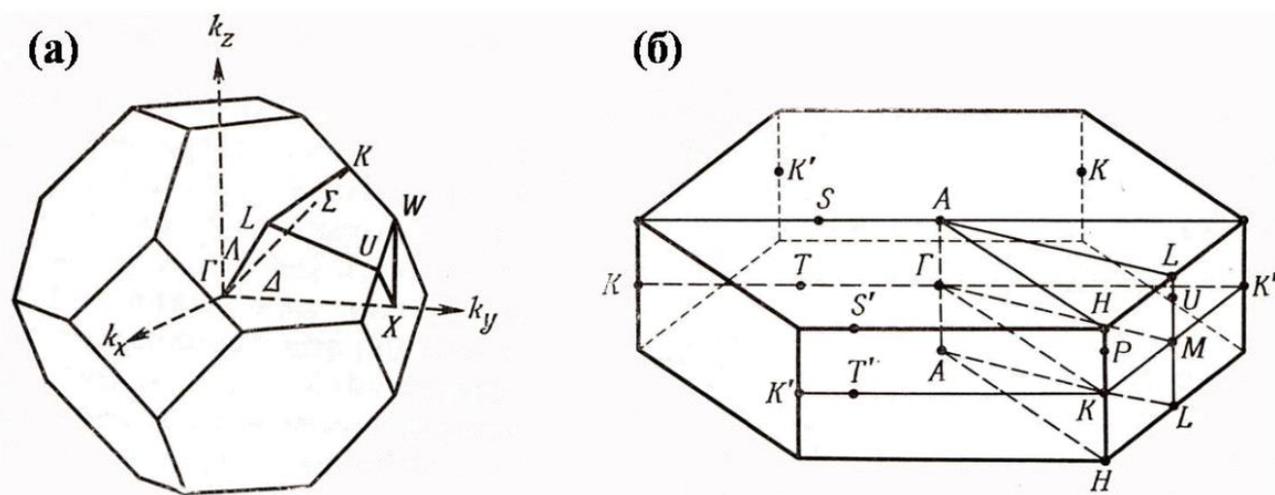


Рисунок 2. Зона Бриллюэна для решеток со структурой цинковой обманки (а) и вюрцита (б) [7].

Иллюстрации структур зон проводимости для цинковой обманки и вюрцита имеют некоторое различие в положении подзоны легких дырок и спин-орбитально расщепленной подзоны (рис. 3).

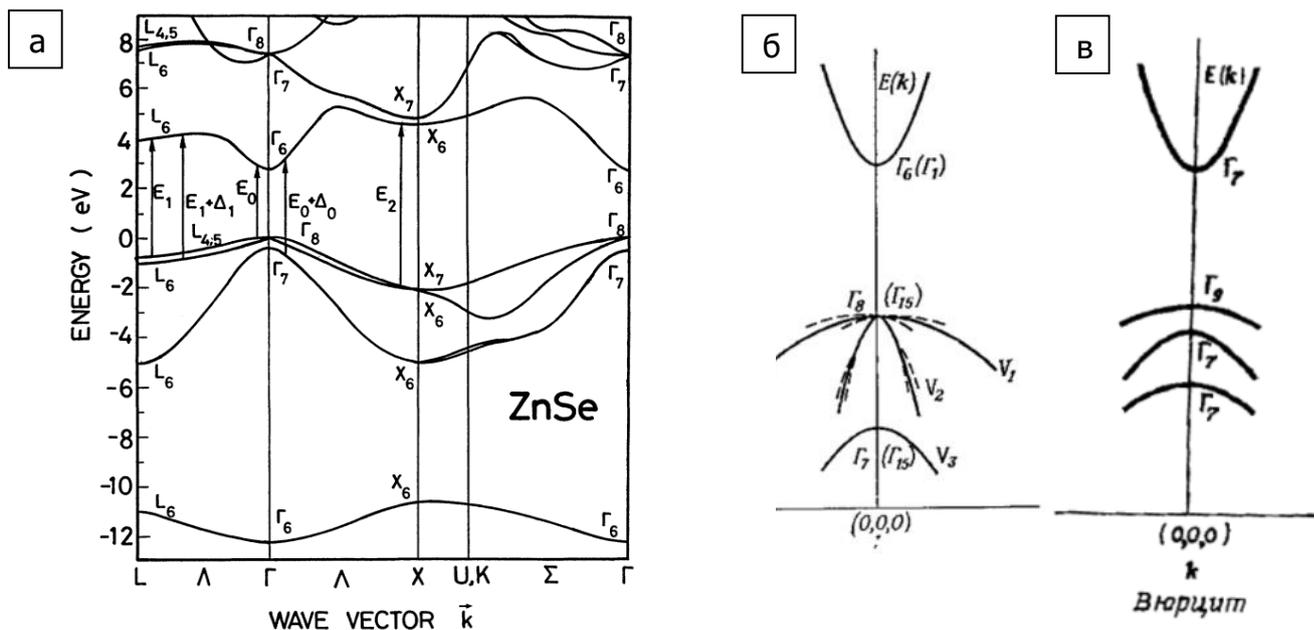


Рисунок 3. Рассчитанная методом Челиковского зонная структура ZnSe (а), зонная структура сфалерита (б) и вюрцита (в).

На сегодняшний день имеется множество расчетов и экспериментов, дающих подробную информацию об электронной зонной структуре полупроводников. Рассмотрим более детально рассчитанные процессы переходов на примере более простой структуры кубического (сфалерит) ZnSe (рис. 3) [9]. Край основного поглощения ZnSe соответствует прямому переходу из валентной зоны в зону низшей проводимости в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна ( $E_0$ ,  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$ ). При 300 К ширина запрещенной зоны  $E_0$  равна 2.69 эВ, а ее SO-расщепленная подзона  $E_0 + \Delta_0$  ( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ ) составляет 3.10 эВ. Высший переход при  $k=0$  ( $\Gamma$ ) равен  $\sim 8.5$  эВ ( $E_0'$ ,  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$ ). Переход  $E_0'$  расположен вдоль кристаллографической оси  $[100]$  ( $\Delta$ ) в примерно 60 % от  $\Gamma$  до X. Переходы  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  могут происходить по направлениям  $\langle 111 \rangle$  ( $\Lambda$ ) или по точке L на BZ, при этом их энергия составит  $E_1$  4.75 эВ ( $\Lambda_{4,5} \rightarrow \Lambda_6$  или  $L_{4,5} \rightarrow L_6$ ),  $E_1 + \Delta_1$  5.05 эВ ( $\Lambda_6 \rightarrow \Lambda_6$  или  $L_6 \rightarrow L_6$ ). Считается, что переходы  $E_2$  и  $E_2 + \delta$  происходят в точке X при энергии  $\sim 6.7$  эВ ( $X_7 \rightarrow X_6$ ) и  $\sim 7.2$  эВ ( $X_7 \rightarrow X_7$ ) соответственно. Переходы  $E_1'$  и  $E_1' + \Delta_1$  также ожидаются вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  ( $\Lambda$ ) или по точке L при энергиях  $\sim 9.1$  эВ ( $\Lambda_{4,5} \rightarrow \Lambda_6$  или  $L_{4,5} \rightarrow L_6$ ), и  $\sim 9.6$  эВ ( $\Lambda_{4,5} \rightarrow \Lambda_{4,5}$  или  $L_{4,5} \rightarrow L_{4,5}$ ). Суммируя, можно сказать, что в целом ширина запрещенной зоны ZnSe немного больше, чем у CdSe. Как это будет влиять на оптические свойства материала продемонстрировано в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение характеристик зонной структуры CdSe и ZnSe в структуре сфалерита, <sup>a</sup>2D-экситонная энергия [9].

Критическая точка	CdSe (сфалерит)		ZnSe (сфалерит)	
	Энергия, эВ	Длина волны, нм	Энергия, эВ	Длина волны, нм
E <sub>0</sub>	1.74	714.01	2.69	461.85
E <sub>0</sub> +Δ <sub>0</sub>	2.15	577.85	3.10	400.77
E <sub>1</sub>	4.28 <sup>a</sup>	290.28	4.75 <sup>a</sup>	261.55
E <sub>1</sub> +Δ <sub>1</sub>	4.48 <sup>a</sup>	277.32	5.05 <sup>a</sup>	246.02
E <sub>2</sub>	~6.1	203.67	6.7	185.43

Если же в качестве сравнения учесть больше полупроводниковых соединений, то окажется, что ширина запрещенной зоны ZnS практически сопоставима с кремнием (3.726 эВ и 406 эВ соответственно), а характеристики ZnSe (2.69 эВ) и ZnTe (2.27 эВ) приближены к значениям CdS (2.46 эВ) и типичных представителей A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, например, GaP (2.76 эВ) и AlSb (2.27 эВ) [10].

### 1.1.3. Квантоворазмерный эффект и изменение электронно-оптических свойств полупроводниковых наноструктур на его основе

Благодаря образованию при возбуждении электрон-дырочной пары, называемой экситоном, полупроводниковые соединения активно применяются на практике. Это происходит потому, что последующая релаксация экситонов способна излучать фотоны. Для трехмерного конкретного полупроводника существует излучение с фиксированными длинами волн, некоторые константы были рассмотрены выше в таблице 2, так как энергетические зоны, состоящие из непрерывных энергетических уровней, не зависят от размера, формы или массы соединения. Когда же размер кристалла меньше значения радиуса экситона Бора, ранее зафиксированные свойства полупроводников меняются и становятся зависимыми от размера. В таком кристалле волновые функции электронов и дырок ограничены в пространстве, что приводит к квантованию энергетических уровней (рис. 4). При этом энергия, необходимая для создания электронно-дырочных пар, и равная ширине запрещенной зоны, увеличивается. Этот эффект называется квантово-размерным.

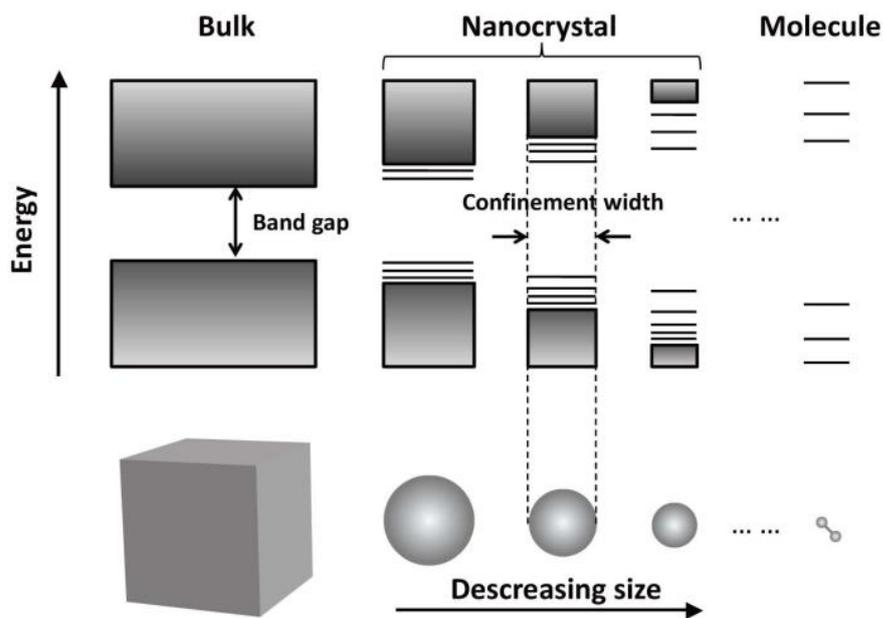


Рисунок 4. Схематичное изображение квантово-размерного эффекта [11].

Типичным иллюстративным примером эффекта квантового ограничения является возможность контроля длины волны поглощения и люминесценции НС от их размера. Размер квантовых точек может варьироваться при изменениях условий синтеза, при этом их радиус будет влиять на положение пиков поглощения или люминесценции. Это является несравненным преимуществом в создании новых материалов с заданными характеристиками, в частности, изменяя размер НС можно получить полный спектр видимого излучения, и как показывают последние исследования, не только из CdSe (рис. 5).

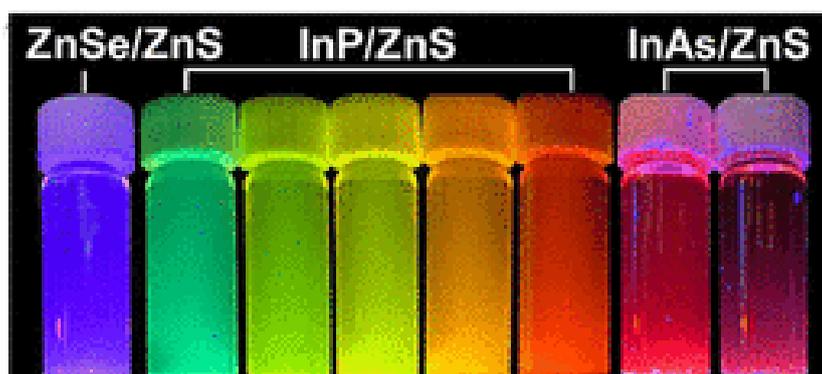


Рисунок 5. Люминесценция безкадмиевых нанокристаллов [12].

Подобно размеру, форма НС также существенно влияет на их спектральные характеристики в результате селективного квантового ограничения в определенных направлениях [13]. В трехмерном макроскопическом кристалле нет ограничений

миграции носителей заряда, вследствие чего плотность состояний (DOS) следует степенной зависимости от энергии с показателем степени  $1/2$ . В двумерном нанокристалле подвижность носителей заряда ограничена по одной плоскости, в данном случае это толщина, что приводит к ступенчатой зависимости с образованием подзон, отвечающих разному главному квантовому числу, причем внутри подзон плотность состояний не зависит от энергии. Для одномерного кристалла существует уже два направления, по которым движение носителей заряда ограничено, поэтому можно наблюдать спад плотности состояний внутри подзон пропорционально степени энергии  $-1/2$ . Наконец, когда ограничение достигается по всем трем плоскостям, как это происходит в нольмерном кристалле, зависимость плотности состояний от энергии становится дискретной дельта-образной функцией (рис. 6).

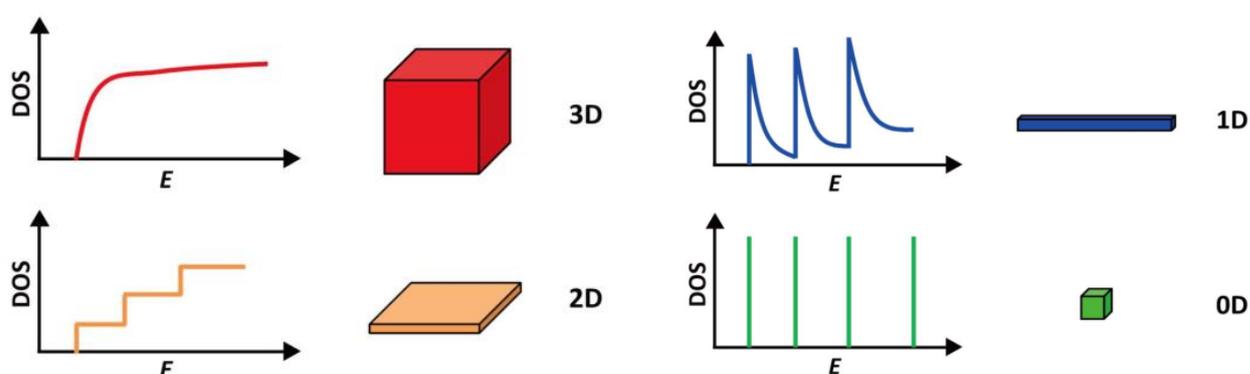


Рисунок 6. Схематическая иллюстрация DOS для носителей заряда в 3D, 2D, 1D и 0D полупроводниковых соединениях [13].

Ранее рассмотренный закон дисперсии, показанный на рисунке 6, демонстрирует связь между состояниями зоны проводимости и валентной зоны полупроводника со структурой сфалерита и вюрцита вблизи экстремумов. Рассмотрим еще раз некоторые переходы на примере сфалерита. Без учёта спин-орбитального взаимодействия, в точке  $k=0$  валентная зона шестикратно вырождена, если же учитывать такое взаимодействие, то в той же точке зона расщепляется на двукратно и четырёхкратно вырожденные подзоны будут являться энергией спин-орбитального расщепления, которому соответствует расстояние  $\Delta_{SO}$ . При  $k \neq 0$  возникают две двукратно вырожденные зоны, которые называются зонами лёгких (light holes, lh) и тяжёлых (heavy holes, hh) дырок.

Учитывая, что для квантовых ям существует ограничение миграции носителей заряда по толщине, можно рассматривать их как одномерные потенциальные ямы, непрерывные зоны которой переходят в дискретные энергетические уровни. Наиболее

эффективно этот эффект можно проиллюстрировать, если взять в качестве примера тонкую проводящую пленку, внутри которой электроны движутся в зоне проводимости. Высоту потенциальной ямы такой пленки можно приравнять не только к толщине самой пленки  $L_z$ , но и к работе выхода электронов, сравнительная величина работы будет примерно несколько эВ.

При условии бесконечно высоких стенок в квантовой яме  $k=0$ , и энергетические уровни дырок в зоне валентности и электронов в зоне проводимости можно определить с помощью одномерного стационарного уравнения Шредингера [14]:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (1)$$

где  $\hat{H}$ -соответствующий гамильтониан.

Для электронов:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{d^2}{dz^2}, \quad (2)$$

где  $m_e^*$ - эффективная масса электрона.

Энергетические уровни:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[ \frac{n\pi}{L_z} \right]^2, \quad (3)$$

где  $L_z$ -толщина квантовой ямы,  $n$ -номер уровня размерного квантования.

Вместо закона сохранения импульса в направлении толщины квантовой ямы реализуется правило отбора: возможны переходы между состояниями в валентной зоне и зоне проводимости с одинаковым квантовым числом  $n$ . Дискретные энергетические состояния в таком случае переходят в подзоны, в которых плотность состояний постоянна для любых разрешённых переходов  $n_z^e = n_z^h$ . Наличие таких подзон размерного квантования в зоне проводимости и валентной зоне приводит к значительному увеличению количества вариантов оптических и электронных переходов (рис. 7).

Наиболее четко детектируется нижний по энергии экситонный максимум, оптический переход которого находится вблизи края собственного поглощения [15]. Однако при оптических переходах необходимо выполнение закона сохранения импульса, а поглощение представляет собой серию ступенек, соответствующих своему значению  $n$  [16]:

$$p^{2D}(w) = \frac{m}{\pi} \sum_{n_z} \theta(w - E_g - E_{n_z}^e - E_{n_z}^h),$$

где  $\theta$  - функция Хевисайда,  $\theta(E) = 0$  при  $E < 0$  и  $\theta(E) = 1$  при  $E > 0$ .

Из этого можно сделать вывод, что чем толще квантовая яма, тем меньше расстояние между ступеньками, и в какой-то момент, при увеличении толщины можно наблюдать предельный переход от 2D плотности состояний до 3D, так как изначально ступеньки касаются кривой 3D плотности состояний, как показано на рисунке 8, постепенно выстраиваясь по её контуру [17].

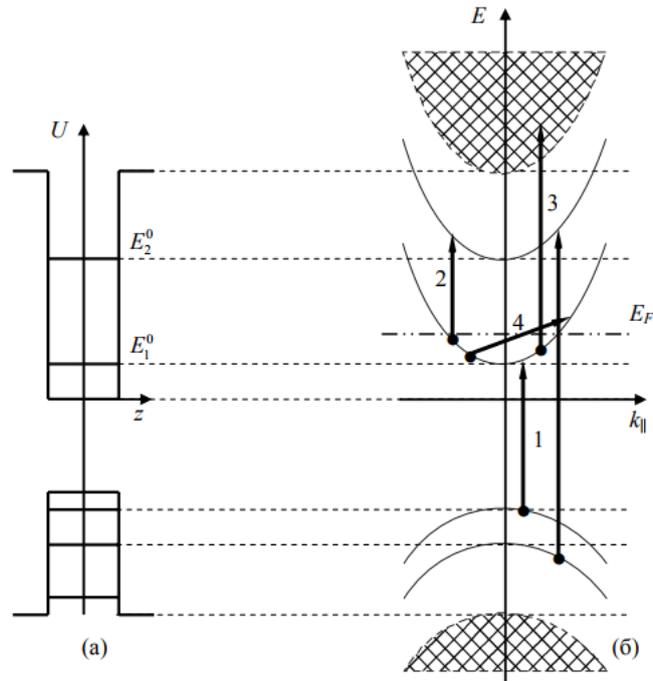


Рисунок 7. Оптические переходы электронов в наноструктуре с квантовой ямой а) прямоугольная квантовая яма конечной глубины: профиль потенциала и уровни размерного квантования. б) энергетический спектр и возможные оптические переходы электронов: межзонные переходы - 1, межподзонные переходы - 2, переходы в сплошной спектр состояний (фотоионизация) - 3, внутривозонные переходы - 4.

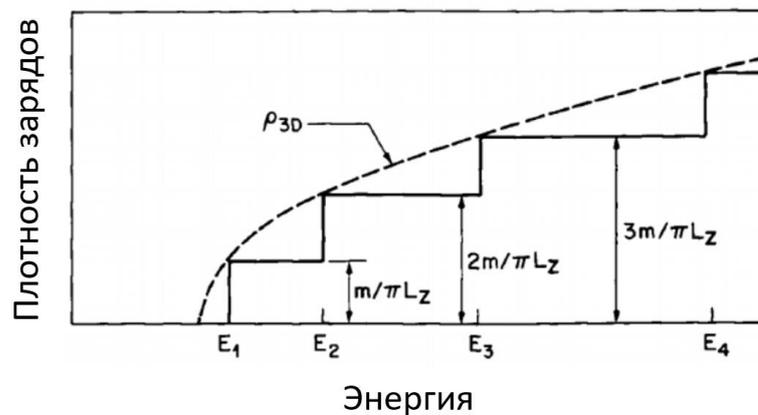


Рисунок 8. Сравнение плотности энергетических состояний для объемного полупроводника (3D) и квантовой ямы (2D).

Впрочем, такой подход не учитывает кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой, и рассматривать только в таком приближении процессы не корректно. Кулоновское взаимодействие приводит к притяжению, при этом возникает экситон со связанной парой электрон-дырка, где она пространственно ограничена эффективным радиусом Бора  $a_B^*$ , энергия связи в этом случае определяется величиной эффективной ридберговской энергии  $Ry^*$ . Для объемного кристалла эти величины можно рассчитать по следующим формулам [18]:

$$Ry^* = \frac{2\mu e^4}{h^2(8\pi\epsilon)^2} = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} Ry, \quad (4)$$

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon h^2}{\mu e^2} = \epsilon_r \frac{m_0}{\mu} a_B, \quad (5)$$

где  $\mu$  – приведенная масса электрона и дырки,  $\epsilon_r$  – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводникового материала. Значения для CdSe:  $Ry = 13.6$  эВ,  $a_B = 5.29$  нм.

Приведенная (эффективная) масса экситона  $\mu$ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (6)$$

где  $m_e$  – масса электрона,  $m_h$  – масса дырки.

Известно, что для большинства полупроводниковых соединений радиус Бора экситона составляет около 10 нм [10].

Для квантовой ямы, где  $L_z \ll a_B$ , имеется точное решение и вид энергетического спектра можно скорректировать до выражения [19]:

$$E_n^{2D} = \frac{Ry^*}{(n-\frac{1}{2})^2}, \quad (7)$$

где  $n = 1, 2, 3 \dots$

Суммируя представленные расчеты, при  $n = 1$  в случае двумерных экситонов эффективный радиус Бора  $a_B^*$  будет в 4 раза меньше, а энергия ридберга  $Ry^*$  соответственно в 4 раза выше, в сравнении с объемными кристаллами.

Оптический спектр поглощения и люминесценции двумерных НС, подобно характеру изменения плотности электронных состояний, имеет вид «ступеней», соответствующих разрешенным по  $n$  переходам и паре экситонных максимумов, образованных электронами и лёгкими и тяжелыми дырками, с соответствующими энергиями связи  $E_n^{2D} > E > Ry^*$  (рис. 9).

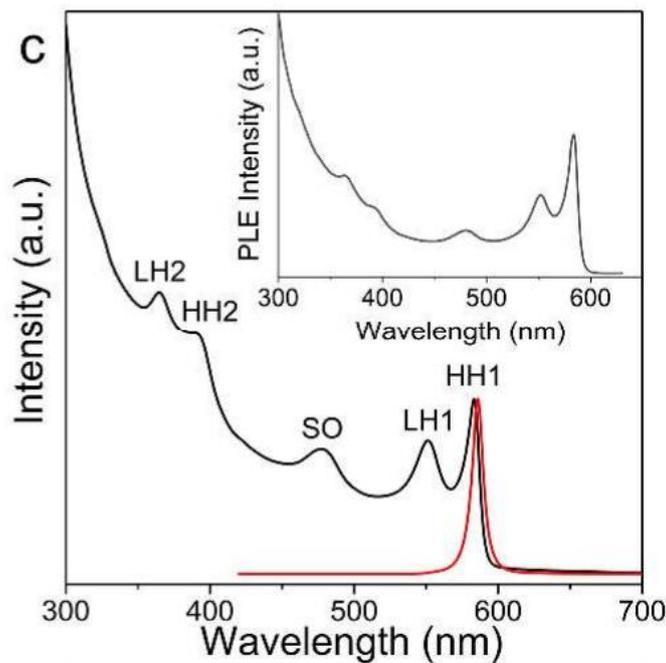


Рисунок 9. Характерные спектры поглощения и люминесценции двумерных НС на примере CdSe с кристаллической конфигурацией сфалерита и толщиной 1,9 нм, соответствующей экситонному поглощению тяжелых дырок 585 нм [20].

Основным определяющим параметром оптических свойств двумерных НС является, безусловно, толщина (рис. 10). Таким образом, не превышая величину радиуса экситона Бора, можно управлять оптическими свойствами НС, так как каждый последующий монослой на пластинке будет сдвигать положение экситонов в красную область. Рост же нанопластинки, приводящий к увеличению латерального размера, практически не сказывается на положении экситонных переходов в спектрах (рис. 10). В данный момент очень важно упомянуть, что помимо ограничения в красной области, то есть максимальной толщины, при которой перестает наблюдаться квантово-размерный эффект, существует и некая точка старта – минимальная возможная толщина нанопластинки. Положение экситонов на оптических спектрах при этом находится в зависимости от ширины запрещенной зоны материала, например, для CdSe минимальная возможная толщина поглощает около области видимой зоны спектра (390 нм), а для ZnSe известны единственные нанопластинки с поглощением на 43 нм (347 нм) левее [5], то есть старт происходит с УФ-области. Это небольшое различие можно рассматривать как преимущество ZnSe, так как это позволяет создавать на его основе УФ-излучатели.

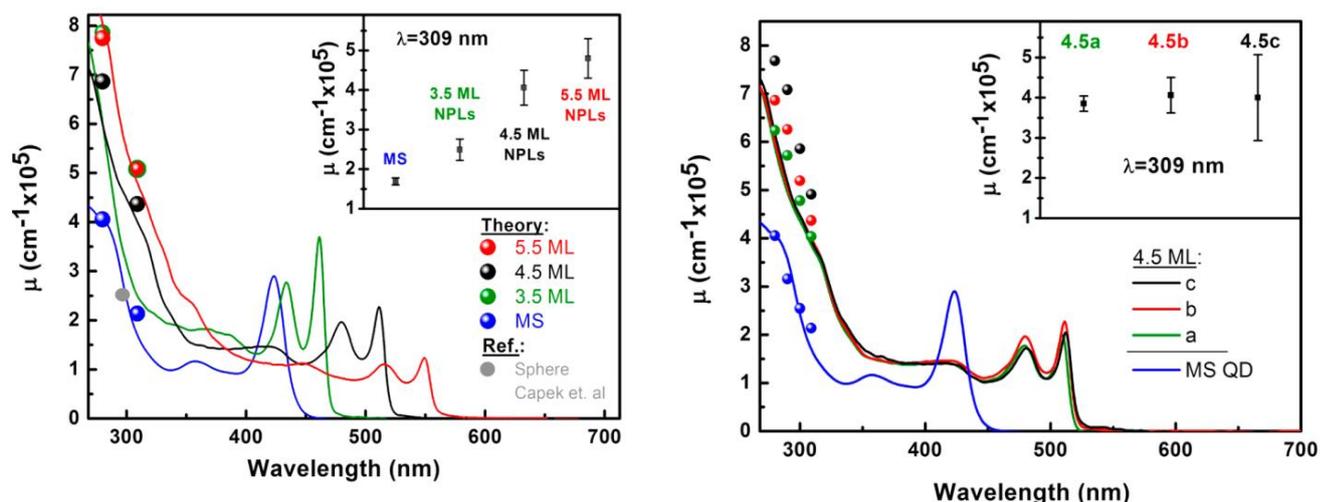


Рисунок 10. Зависимость спектров поглощения света нанопластинок CdSe в хлороформе от толщины (слева) и латерального размера (справа) НС [21].

Оптические свойства двумерных, одномерных и нольмерных НС отличаются, это можно объяснить влиянием соотношения сторон на спектр НС. Эффективное соотношение размеров нанопластины определяется как:

$r_{\text{eff}} = l_z / (l_x \times l_y)^{0,5}$ , где  $l_x$ ,  $l_y$  и  $l_z$  – длина, ширина и толщина НПЛ соответственно.

Из этого следует, что если взять кювету с длиной оптического пути 1 см (L), измерить объемную долю соединения в растворе ( $f_v$ ), то зависимость оптической плотности раствора (A) для НС разной формы при одном и том же количестве вещества будет отличаться (рис. 11), а расчет будет иметь вид:

$$\mu_i = \frac{\ln(10)A}{f_v L}$$

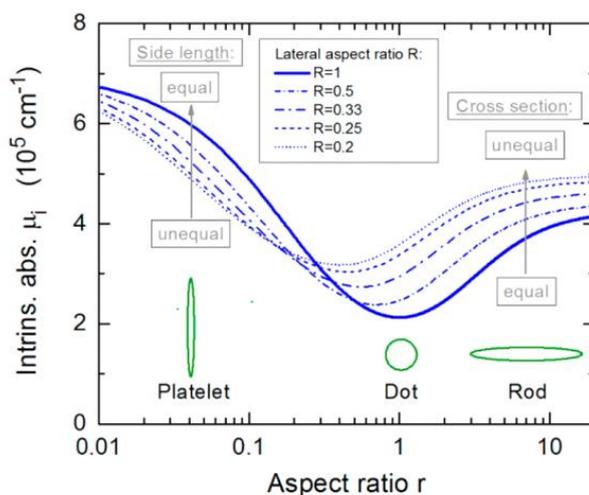


Рисунок 11. Зависимость изменения поглощения НС при изменении соотношения сторон на примере квантовых точек, нанонитей и нанопластинок [21].

Подводя итог обзора свойств полупроводниковых материалов можно сказать, что отличия двумерных НС дают им несравненные преимущества перед трехмерными, одномерными или нольмерными аналогичными соединениями: имеют более узкие и интенсивные полосы в спектрах поглощения и люминесценции, характеризуются низким порогом и высоким усилением лазерной генерации [22], высоким внутренним коэффициентом поглощения света [21], в десять раз более эффективным двухфотонным поглощением [23] и быстрым электрооптическим откликом [24]. Всё перечисленное делает их особо перспективными материалами в оптоэлектронике.

## 1.2. Методы коллоидного синтеза полупроводниковых наноструктур

Существует несколько принципиально различных методов получения наноструктур, тем не менее, коллоидный синтез является наиболее эффективным. К такому результату привел широкий спектр возможностей коллоидного метода, так как он позволяет контролировать большое количество заданных параметров, напрямую влияющих на свойства получаемых соединений, вследствие чего в качестве продукта получают однородные по дисперсности наноструктуры с заданными характеристиками. Необходимо подчеркнуть, что в отличие от некоторых способов получения, при коллоидном синтезе не используется подложка, что позволяет не брать в расчет разницу в параметрах решетки подложки и растущих кристаллов, а также нет трудностей с отделением наноструктур. Более того, этот метод сравнительно прост в исполнении.

Истоки коллоидного синтеза берутся из работы Фарадея, в которой к водному раствору хлорида золота был добавлен сильный восстановитель, в результате чего был получен раствор наноструктур золота [25]. Современные исследователи, однако, в качестве реакционной среды используют органические среды, так как такое решение позволило увеличить температуру синтеза. Как известно, повышение температуры синтеза значительно ускоряет скорость реакции, а также уменьшает количество дефектов в образующихся кристаллах [7].

Наиболее значимым в изменении подходов синтеза соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  можно считать получение коллоидного CdS с использованием трибутилфосфина и трибутилфосфиноксида при температурах около 300 °C [26]. Данный метод получил название метода горячей инъекции и широко используется в настоящее время. Его основная идея заключается в гомогенном зародышеобразовании кристаллической фазы

из прекурсоров катиона и аниона. Осуществляется же она быстрым инжектированием прекурсоров при достижении температуры роста наноструктур.

Необходимо добавить, что помимо тщательного выбора растворителей, нужно обязательно соблюдать еще несколько установленных факторов. Наиболее важный из них - это большой избыток прекурсоров для температуры синтеза, наличие которого подразумевает информация из исследования Ла Мера. Так как в коллоидном синтезе протекает гетерогенное зародышеобразование, необходимо отметить, что его особенностью является зародышеобразование в структурных неоднородностях, таких как дислокации, примеси и границы уже существующих зерен. Причиной этому является уменьшение поверхностной энергии на поверхности, благодаря чему уменьшается энергетический барьер нуклеации. Однако, несмотря на то, что гетерогенное зародышеобразование протекает значительно легче гомогенного, это не отменяет того факта, что в реальном процессе они могут протекать одновременно. В теории взрывного зародышеобразования, введённой Ла Мером, спонтанная нуклеация может считаться гомогенным зародышеобразованием, а вот более поздний рост относится к гетерогенным процессам.

Рассмотрим более подробно возникновение и рост кристаллов с помощью диаграммы Ла Мера (рис. 12). На первом этапе из прекурсоров образуется мономер, а затем при постоянном увеличении количества мономера достигается уровень критического пересыщения. Чем выше уровень пересыщения, тем меньше критический размер зародыша, что позволяет получать монодисперсные системы. В случае не достижения критической концентрации мономера можно не наблюдать роста НС при заданных параметрах.

Второй этап наступает при достижении пересыщения, так как именно в этот момент преодолевается энергия активации зародышеобразования, что провоцирует взрывную нуклеацию. Данный процесс приводит к очень быстрому расходу имеющегося мономера в растворе, в результате чего концентрация резко снижается.

Третий этап характеризуется окончанием периода нуклеации, когда концентрация мономера снижается ниже минимально необходимого для зарождения кристаллов уровня. Оставшийся в системе мономер участвует в качестве ресурса для роста уже существующих кристаллов.

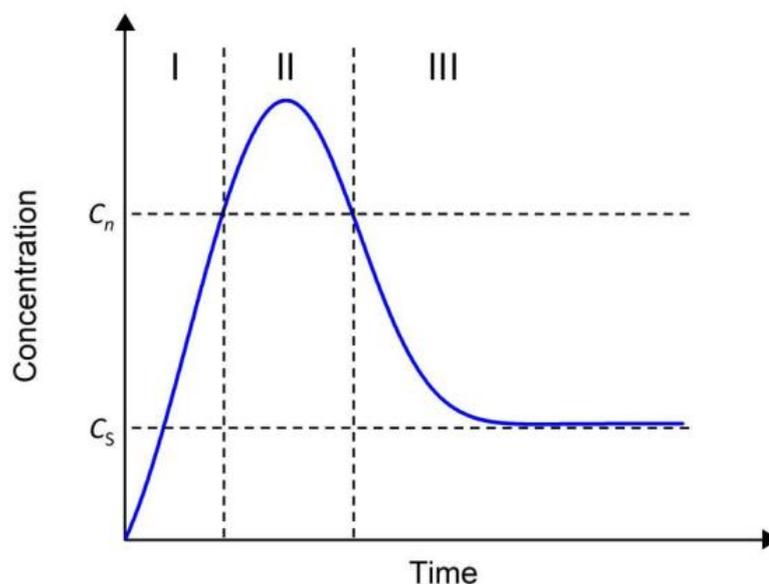
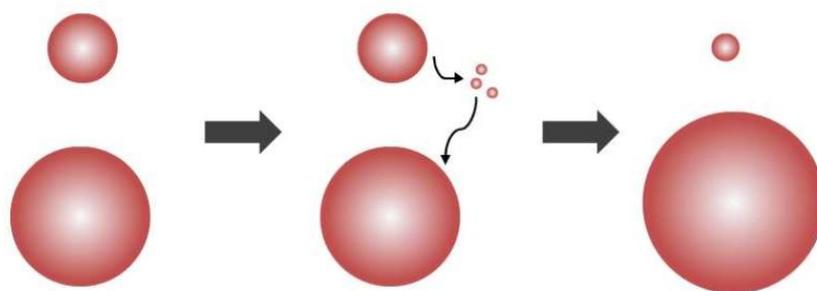


Рисунок 12. Диаграмма Ла Мера [27].

Как только рост НС прекращается, теоретически система переходит в равновесное состояние, в котором концентрация мономеров соответствует растворимости НС в условиях синтеза. Согласно уравнению Гиббса-Томсона [28], это значение  $S_r$  (равновесная концентрация мономеров в растворе) может быть аппроксимирована следующим способом:

$$S_r = S_B \exp\left(\frac{2\gamma v}{rk_B T}\right), \text{ где } S_B - \text{растворимость твердого соединения.}$$

Из уравнения выше следует, что растворимость НС находится в обратной зависимости от их размера: чем больше радиус НС, тем меньше растворимость. Вследствие этого факта, в реальном синтезе, в котором распределение НС полидисперсное, система достигает равновесного состояния тогда, когда концентрация мономера выше растворимости крупных кристаллов, но при этом ниже растворимости более маленьких кристаллов. Как следствие, малые кристаллы не устойчивы и подвержены повторному растворению в мономер, из которого растут крупные кристаллы (рис. 13). Таким образом, увеличивается распределение НС по размерам, названное «оствальдским созреванием», описанное в работах Оствальда [29,30].



*Рисунок 13. Схематическая иллюстрация процесса «оствальдского созревания» с течением времени.*

Еще одной особенностью коллоидного синтеза является потребность в уменьшении поверхностной энергии, возникающей из-за большого числа термодинамически неустойчивых атомов на поверхности кристалла, для этого необходимо подобрать стабилизирующее вещество, важнейшие свойства которого будут подробно обсуждаться в отдельной главе. Для начальной характеристики стабилизатора нужно сказать, что к нему предъявляется ряд требований:

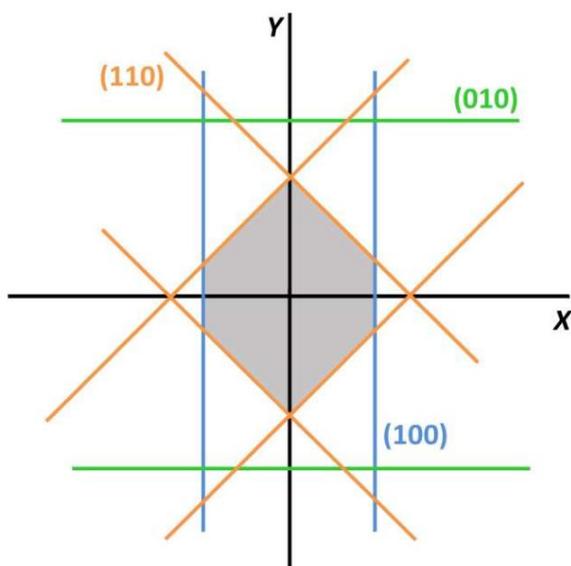
- стабилизатор не должен провоцировать агрегирование НС
- при введении стабилизатора в раствор не должен нарушаться рост НС, если того не требует задача анизотропного роста
- связь, образующая между стабилизатором и НС, должна быть достаточно прочной
- стабилизатор должен выполнять функцию пассивации поверхности НС

Несмотря на видимую сложность подбора лиганда, важно отметить, что он играет очень важную роль в конечных свойствах материалов на основе НС. Поэтому необходимо учитывать его влияние, так как он крепится к поверхности, площадь которой значительна у наноструктур любой формы. В качестве яркого примера можно привести контроль морфологии нанопластинок CdTe за счет спонтанного сворачивания, которое возникает вследствие наличия напряжений в кристаллической решетке из-за разности в параметрах этой решетки и прикрепляющейся функциональной группы [31].

### 1.2.1. Кинетические и термодинамические условия контроля формы НС

Термодинамический фактор указывает на то, что НС с фиксированным объемом будет стремиться уменьшить общую свободную энергию поверхности, а не поверхность как таковую [32]. Однако спустя чуть более 20 лет после исследования Гиббса, Вульф

разработал метод, которому впоследствии дали название «конструкция Вульфа», позволяющий определить равновесную форму кристалла [33]. Согласно теории Вульфа, для некоторой грани кристалла  $(hkl)$  существует некая энергия  $(\gamma_{hkl})$ , необходимая для создания на этой поверхности единичной площади вдоль направления вектора  $[hkl]$ , которая пропорциональна расстоянию грани до центра кристалла. Следовательно, если известны энергии всех граней, то равновесную огранку кристалла можно легко проиллюстрировать через набор осей (рис. 14).



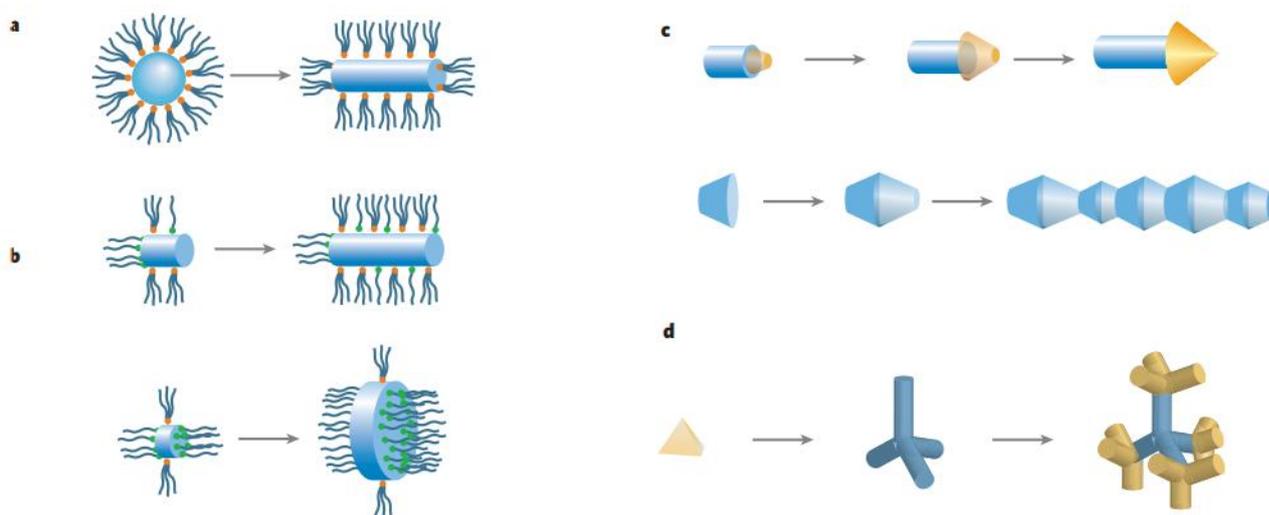
*Рисунок 14. Схематическое изображение орторомбической структуры по Вульфу. Равновесная огранка (состоит из линий), соответствующих низкоэнергетическим граням [34].*

Представленный кристалл имеет орторомбическую структуру с  $\gamma_{100} = \gamma_{110} = 1/2\gamma_{010}$ . По осям XY грани (100), (110) и (010) можно отложить на расстоянии  $a \cdot \gamma_{hkl}$ , где  $a$  – константа, от начала координат. Внутренняя оболочка (серая область), окруженная всеми построенными линиями, соответствует равновесной форме кристалла. Такая призмоподобная равновесная форма экспериментально наблюдалась для орторомбического  $\text{CaCO}_3$  [35].

Кинетический фактор также оказывает влияние на контроль формы НС. Как говорилось ранее при рассмотрении теории Ламера, рост НС происходит в третьей фазе, когда система еще не находится в термодинамическом равновесии, и именно в этом случае необходимо учитывать влияние кинетического фактора. Сначала отличие в скорости роста на разных гранях кристалла будет определяющим для формы НС. Если рост происходит достаточно изотропно, то это сообщает об относительно одинаковой

скорости роста граней, что приводит к образованию сферических НС. Напротив, если по какой-то причине скорости роста граней разные, то наблюдается анизотропный рост. Результатом такого процесса является стержнеобразная (нанонити) или листовидная (нанопластинки) форма НС. Расхождение в скорости роста разных граней сильно зависит от экспериментальных условий, меняя которые можно контролировать морфологию растущих кристаллов. К этим условиям относятся: лиганды, температура, концентрация мономеров (рис. 15).

Лиганды могут селективно пассивировать определенные грани кристалла (рис. 15). В результате темп роста на пассивированных гранях замедляется. Изменение разницы скорости роста кристалла по одному или нескольким направлениям с помощью лиганда является эффективным способом управления формой НС.



*Рисунок 15. Контроль морфологии НС: а) при высокой скорости роста (грани с высокой энергией растут быстрее), б) посредством лиганда, с) в результате последовательной пассивации высокоэнергетической грани, д) наличие двух и более кристаллических структур с различными доменами одного и того же кристалла [36].*

Температура также играет решающую роль в моделировании разницы темпа роста по разным направлениям кристалла. Рост при низких температурах не провоцирует значительное несоответствие между энергиями граней, в таком случае кристалл растет изотропно. Однако, с повышением температуры увеличивается и различие в энергиях граней, что в конечном итоге приводит к анизотропному росту НС [37].

Помимо лигандов и температуры, на скорость роста разных кристаллографических граней влияет концентрация мономера [38,39]. Чем ниже концентрация мономера, тем

выше разница между скоростями роста граней, так как при этом преимущественно кристалл растет на высокоэнергетических гранях. Когда концентрация мономера высока, реакция будет протекать так быстро, что у атомов не будет достаточно времени для селективного осаждения на высокоэнергетических гранях. В этом случае разница в скорости роста граней будет незначительной.

### 1.3. Рост нанопластинок $A^{II}B^{VI}$ и их оптические свойства

Квазидвумерные полупроводниковые нанопластины (НП) с латеральными размерами в диапазоне от десятков до сотен нанометров, ультратонкие по толщине (несколько монослоев), стали новым классом наноматериалов [40–42], полученным самым последним из коллоидных наноструктур разной морфологии. Особая 2D-структура наделяет полупроводниковые НП уникальными оптоэлектронными свойствами: высокой энергией связи экситона, большим поглощением и силой осциллятора, что делает их особо привлекательными для исследователей, благодаря перспективам широкого применения в качестве материалов для создания: лазеров, катализаторов, преобразователей, сенсоров [43–45]. Кроме того, НП имеют однородную толщину, которую можно точно контролировать на атомарном уровне при синтезе. Результатом такой однородной поверхности является более узкая ширина спектральной линии поглощения и люминесценции по сравнению с НС других размерностей (0D, 1D) [46]. Полученные в условиях одного синтеза НП, как правило, обладают монодисперсной толщиной (одна популяция), это называют внешней однородностью.

#### 1.3.1. Механизмы роста нанопластинок $A^{II}B^{VI}$

Методы двумерных НС халькогенидов металлов можно разделить на три подхода (рис. 16). В первом подходе прекурсор (ацетат металла или галогенид) растворяется в длинноцепочечных аминах при относительно низкой температуре (ниже 150 °С). На ранней стадии реакции прекурсор металла и амин образуют метастабильные ламеллярные структуры за счет Ван-дер-Ваальсова притяжения, что было подтверждено экспериментально [40,47,48]. При добавлении прекурсора аниона образуются небольшие кластеры (называемые «кластерами магического размера»), которые затем собираются в двумерные НС внутри ламеллярной системы (путь 1, рис. 16). Впервые в 2006 году группа Хейона синтезировала коллоидные наноленты CdSe толщиной 1.4 нм с

использованием темплатного метода сборки [49]. Вскоре после этого по аналогичной стратегии появились и другие двумерные наноструктуры  $A^{II}B^{VI}$ , например, CdS и CdTe [50,51].

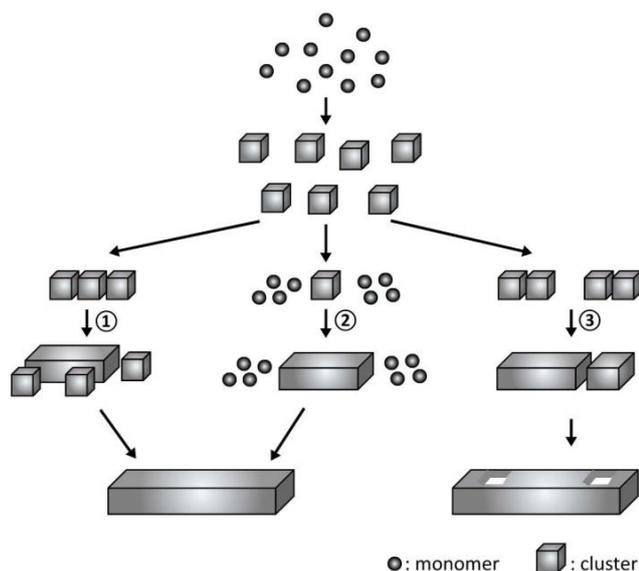


Рисунок 16. Схематическая иллюстрация различных подходов к росту НП халькогенидов металлов [52].

Во втором подходе в качестве прекурсора металлов выступают длинноцепочечные карбоксилаты (или смесь ацетата металла и карбоновой кислоты с длинной цепью), которые смешивают с анионными прекурсорами. Обычно реакция протекает при более высокой температуре по сравнению с первым подходом [53]. Возможный механизм образования НП описывается как путь 2 (рис. 16). Рост НП начинается с небольших кластеров, которые могут расти латерально через присоединение мономера, образующегося за счет реакции между прекурсорами аниона и катиона. Сформированные НП могут дополнительно расширяться до очень больших листов с помощью повторного добавления прекурсоров [54]. Помимо контроля латерального размера, возможен и контроль толщины нанопластинки. Группа Морелса синтезировала серию НП начиная с 5.5 ML до 8.5 ML, используя для этого затравку из НП с толщиной 4.5 ML [55]. Это очевидное преимущество, так как для первого подхода существует некоторое термодинамическое ограничение, которое приводит к росту наиболее стабильных по толщине НП в 4 ML (8 ML по другой классификации для вюрцита) [56].

Стоит обратить внимание, что НП халькогенидов металлов, синтезированные в ламеллярной системе из амина (путь 1) имеют структуру вюрцита (WZ), а полученные из карбоксилата (путь 2) имеет структуру цинковой обманки (ZB). В 2010 году Веллер и его

коллеги синтезировали коллоидные НП PbS с кристаллической структурой каменной соли. Вызывает интерес то, что ранее подобная структура не наблюдалась в синтезах, идущих по пути 1 или пути 2 [57]. Формирование НП PbS можно отнести к 2D-ориентированным механизмам сборки. Как показано на пути 3, нанокластеры прикрепляются латерально и образуют небольшие промежутки (рис. 16). При продолжении реакции, эти нестабильные пустые участки будут срастаться в более крупные плоские НП через процесс реконструкции поверхности. Особенностью данного подхода является наличие в наноструктурах небольших отверстий, что служит главной мотивацией рассмотрения именно такого механизма роста НП.

#### 1.3.1.1. Получение двумерных НС на основе ZnSe

В настоящее время в литературе НС на основе ZnSe широко представлены как 0D и 1D материалы, что обусловлено сравнительной легкостью их получения. При этом, лишь изредка встречаются исследования, посвященные 2D материалам селенида цинка. Причиной этому явлению служит то, что осуществление синтеза в неполярном растворителе, например, октадецене, с получением селенида цинка с кристаллической структурой сфалерита, считается невозможным. В связи с этим существует несколько работ, посвященных исследованию селенида цинка с кристаллической структурой вюрцита [5,58], в которых независимо была получена индивидуальная популяция с поглощением тяжелых дырок 347 нм. Было установлено, что полученные НС имеют форму прямоугольников с толщиной 1.4 нм, латеральные размеры пластинок составляют несколько десятков нм, причем имеется выделенное направление роста [0002], характерное для вюрцита. Таким образом полученные НС имеют неполярную базальную плоскость, что приводит к сведению дальнейших исследований только к модификации полученной структуры для повышения выхода люминесценции, при этом положения максимумов поглощения и люминесценции остаются фиксированными (рис. 17). Основными реализуемыми подходами являются: допирование катионами других металлов, чаще всего таким выступаем марганец, и создание гетероструктуры ZnSe/ZnS [59].

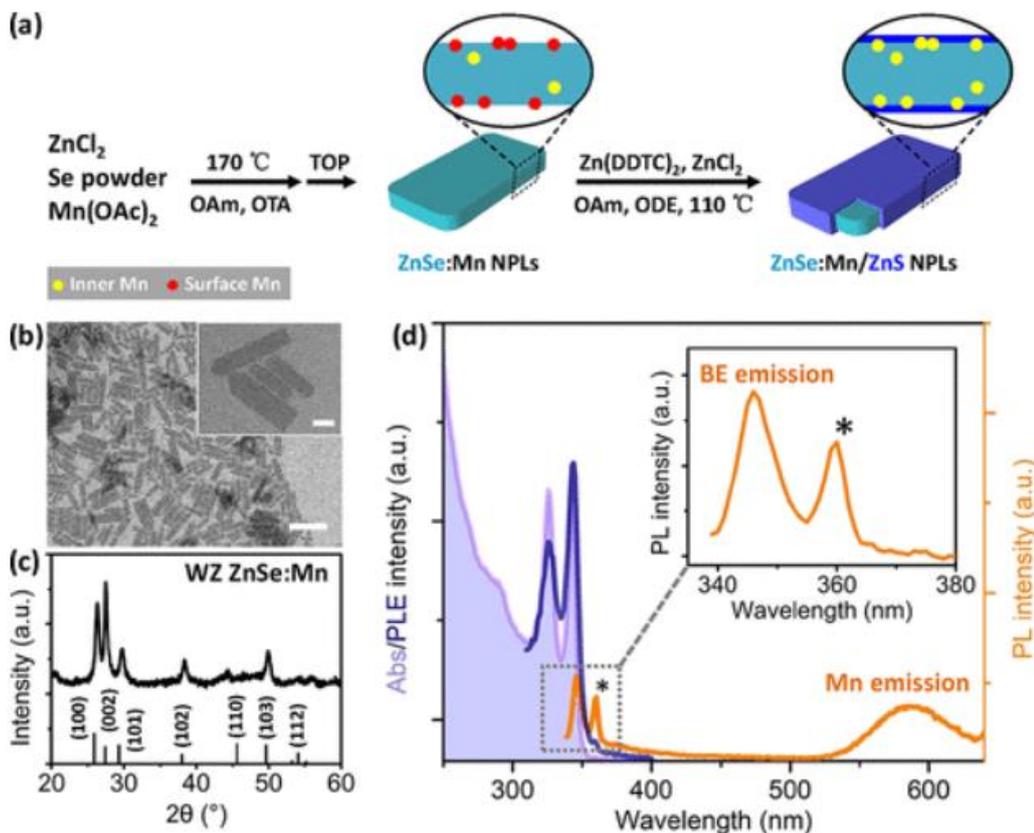


Рисунок 17. Схематическое изображение коллоидного синтеза, снимок ПЭМ, дифрактограмма и оптические свойства полученных НС.

Еще одним вариантом дальнейшей модификации является катионный обмен, в ходе которого атомы цинка заменяются на атомы меди (рис. 18) [60]. Селенид меди – материал с поглощением в ИК диапазоне, который на данный момент не получен коллоидным методом в виде двумерных НС. Первые работы, направленные на получение селенида меди, посвящены катионному обмену кадмия через катионы цинка. Соответственно, для улучшения полноты катионного обмена наиболее эффективно использовать одну стадию обмена, невозможную для обмена кадмий-медь. Таким образом ZnSe 4 МС был использован в качестве платформы для получения селенида меди, оптические свойства которого были улучшены за счет перехода к двумерным материалам.

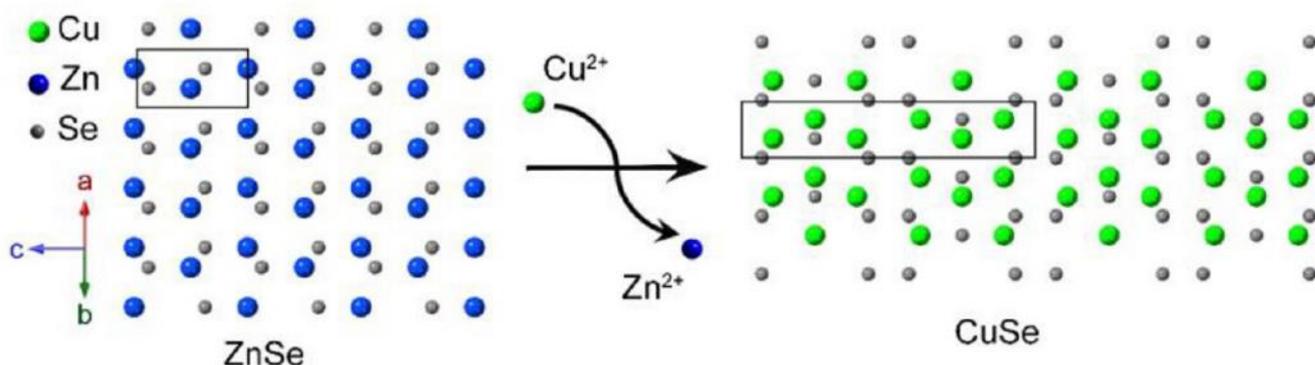


Рисунок 18. Схематическое изображение катионного обмена на примере ZnSe 4MC.

Несмотря на перечисленные возможности – их количество не сравнимо мало с количеством путей модификации CdSe с полярной базальной плоскостью (кристаллическая структура сфалерита). В связи с этим получение ZnSe с полярной базальной плоскостью и увеличение возможностей управления оптическими и электронными свойствами НС является актуальной задачей.

### 1.3.2. Полупроводниковые гетеропереходы и рост НП ядро/оболочка

Наноструктуры со структурой ядро/оболочка демонстрируют еще более высокий квантовый выход фотолюминесценции (PLQY), сниженное мерцание излучения PL, более широкий спектральный диапазон излучения и повышенную стабильность в сравнении с НП, состоящими только из ядра, что несомненно привлекло внимание исследователей [53]. В частности, улучшенные свойства НП ядро/оболочка приводят к увеличению интереса применения их в качестве материалов, на основе которых возможно производство лазеров, светоизлучающих диодов и биологической визуализации [61,62].

В основном НП ядро/оболочка можно разделить на три типа, а именно: тип I, тип II и квазитип II (рис. 19). В случае типа I: ширина запрещенной зоны материала оболочки больше, чем материал ядра, так что и электроны, и дырки находятся в ядре. Основная роль оболочки заключается в пассивации поверхностных дефектов ядра, и, таким образом, улучшается PLQY НП ядро/оболочка. Например, широко распространен рост оболочки ZnS на НП CdSe, так как эта модификация повышает PLQY до 60% [63]. Для НП типа II соотношение ширины запрещенной зоны и зоны проводимости материалов ядро/оболочка находится в шахматном порядке. В результате один из носителей заряда оказывается в ядре, а другой в оболочке. Это четкое выравнивание полос позволяет смещать оптические характеристики ниже ширины запрещенной зоны каждого

материала путем настройки толщины оболочки. В квазитипе II один из носителей заряда заключен в ядре, тогда как другой делокализован по всему ядру и оболочке.

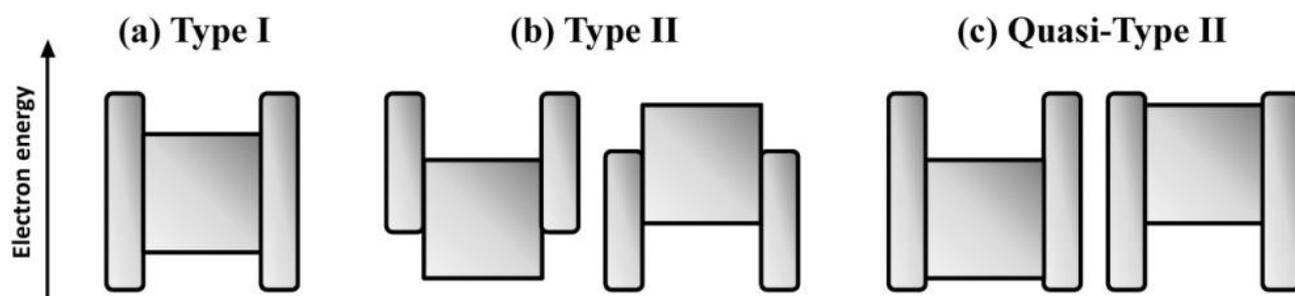


Рисунок 19. Схематическая иллюстрация зон полупроводников ядро/оболочка [64]

Впечатляющие результаты создания 0D НС ядро/оболочка, использующие высокотемпературные подходы, такие как нагревание [63] и горячая инжекция [65,66], были адаптированы для получения НП ядро/оболочка. В высокотемпературном синтезе необходимо учитывать термическую стабильность НП, так как этот аспект может сильно повлиять на качество продукта. Уравнение Гиббса – Томсона для сферических структур можно преобразовать для квадратных структур с толщиной  $m$  монослоев, с латеральным размером  $L$ , а затем растворимость  $S_m(L)$  аппроксимировать следующим образом [67]:

$$S_m L = S_b \exp\left(\frac{2\gamma v}{k_B T} \left(\frac{1}{mh} + \frac{1}{L}\right)\right), \text{ где } h - \text{толщина монослоя}$$

Из этого выражения следует, что растворимость НП находится в зависимости от толщины и латерального размера. Стоит взять во внимание, что толщина значительно меньше латерального размера. Следовательно, растворимость НП диктуется преимущественно их толщиной. Благодаря ультратонкой толщине (как правило, меньше радиуса экситона Бора) НП имеют намного меньшую растворимость по сравнению со сферическими структурами, что препятствует выращиванию оболочки на НП с использованием высокотемпературных подходов.

Недавно были разработаны низкотемпературные методы наращивания оболочки. Типичным является метод коллоидного атомно-слоевого осаждения, который применяется в первую очередь при приготовлении НП ядро/оболочка CdSe/CdS [68]. Изготовление бинарной составной оболочки типа АВ обычно состоит из четырех этапов:

- 1) осаждение слоя А
- 2) очистка НП с целью удаления избытка непрореагировавшего прекурсора А
- 3) осаждение слоя В, который крепится к слою А на поверхности

4) очистка НП с целью удаления избытка непрореагировавшего прекурсора В

Преимущество этого метода заключается в том, что процедуру можно повторять до тех пор, пока не будет получено желаемое количество слоев. Таким образом, толщину оболочки можно контролировать точно в атомном масштабе, что все еще остается сложной задачей в высокотемпературных подходах. Кроме того, реакция между А и В происходит при комнатной температуре, что позволяет избежать проблемы со стабильностью соединения при высоких температурах. Этот многообещающий метод выращивания оболочек был распространен на синтез и других НП ядро/оболочка, включая CdSe/ZnS [63], CdSe/CdMnS [69], и CdSe/CdS/CdZnS [70].

#### 1.4. Контроль состава лигандов

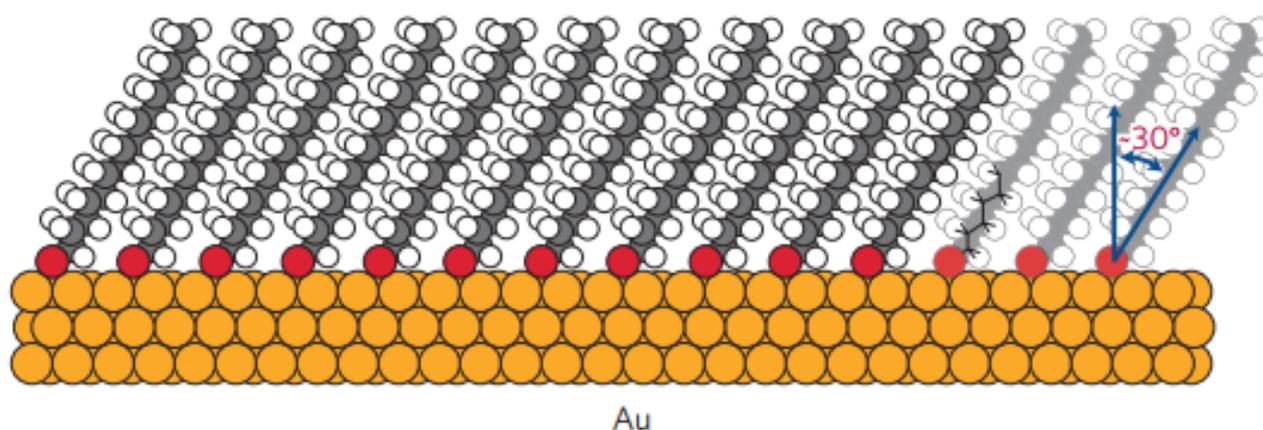
Лиганды, несомненно, играют очень важную роль в наноразмерных материалах, а их замена может существенно изменить свойства полупроводникового соединения, что позволяет рассматривать лиганды не только как необходимость, но и как метод контроля свойств НС. Это связано с тем, что в отличие от трехмерного кристалла, у 0D-, 1D- и 2D-кристаллов разной формы доля поверхности высока, а значит все происходящее на ней процессы будут оказывать сильное влияние на характеристики. Поверхностные лиганды определяют некоторые свойства НС на всех стадиях жизненного цикла нанокристаллов в коллоидном растворе: управляют направлением роста, выступают в качестве стабилизаторов поверхности, позволяют хранить и использовать НС в растворах разной среды и полярности. Исходя из вышеперечисленного, изучение влияния лигандов является одним из важнейших пунктов для решения задач управления характеристиками конечного продукта.

Принцип взаимодействия лиганда и поверхности отчасти можно сравнить со связью катиона и лиганда в координационном комплексе. Так как атомы на поверхности относятся к дефектам кристалла, то требуют компенсации избытка поверхностной энергии, которое происходит за счет молекулы лиганда. При этом молекулы лиганда окутывают НС со всех сторон, защищая кристалл от внешних воздействий, и позволяя ему существовать в разных растворителях и средах. За это свойство отвечает «хвост» лиганда. Иногда, лиганд добавляется непосредственно до начала роста НС, то есть используются в качестве прекурсора. Такой метод позволяет напрямую влиять на

зародышеобразование кристаллов, результатом которого может быть разный размер, морфология или кристаллическая структура полупроводника.

Лиганды, которые покрывают НС после синтеза – называются нативными. Их выбор напрямую зависит от желаемых характеристик будущего материала, а также они могут быть заменены на молекулы другого лиганда в случае необходимости. Вдобавок, обмен одного лиганда на другой уже не приведет к изменению основной структуры полупроводникового ядра, и позволит не менять уже оптимизированный синтез, при этом изменяя свойства. Возможность модификации поверхности наноструктур лежит в широком диапазоне характеристик, так как на данный момент известно множество типов лигандов, включая органические или неорганические ионы [71,72], кластеры [73] и полимеры [74].

К типичным представителям лигандов-прекурсоров относятся так называемые лиганды якорной головной группы, которые крепятся к поверхности нанокристалла и направляют углеводородный хвост в сторону растворителя (рис. 20).



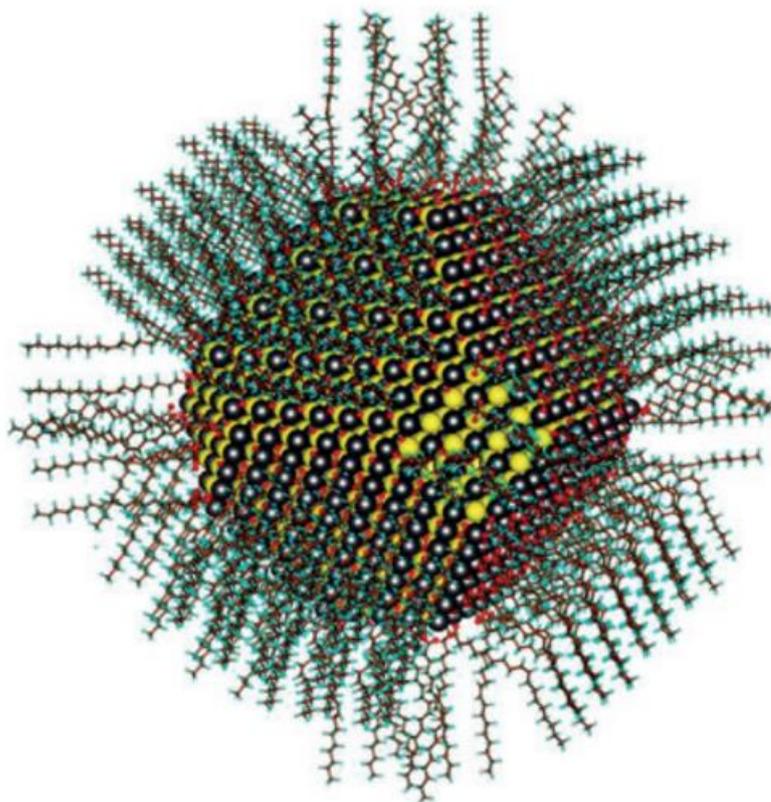
*Рисунок 20. Схема самосборного монослоя молекул гексадекантиола, адсорбированных на поверхности Au (111), углеводородные цепи полностью вытянуты, наклонены относительно поверхности и находятся в транс-конфигурации [75].*

Некоторые лиганды обладают селективностью к определенной грани растущего кристалла, эффективно уменьшая её поверхностную энергию относительно других. В таком случае лиганды на поверхности можно рассматривать как самостоятельный миниатюрный слой с эффектом самосборки. При достаточно прочной связи, лиганд и вовсе может блокировать рост грани из-за невозможности мономера прикрепиться к кристаллу. Исследователи активно используют перечисленные термодинамические и

кинетические факторы для осуществления анизотропного роста, например, для получения стержней [76] или пластинок [46].

Наличие открытого пространства в поверхностном слое лигандов может привести к следующим взаимодействиям: проникновению молекул растворителя или цепей лиганда ближайших нанокристаллов. В дополнение, наличие свободного объема между лигандами способствует вращательным конформациям цепей, что невозможно для ранее рассмотренных слоев самосборки лигандов. В результате существует значительный структурный беспорядок, например, дефекты сосредотачиваются на концах алкильных цепей и с повышением температуры сдвигаются к середине цепи [77].

Характер покрытия лигандом поверхности зависит также и от формы НС. Например, для структур сферической формы лиганд присоединяется и по вершинам, и по ребрам, создавая дополнительный объем вокруг НС (рис. 21). Эффект ослабления соперничества между алкильными хвостами уменьшает воздействие углеводородного стерического объема в плотности посадки поверхностно-активных веществ.



*Рисунок 21. Схематическое изображение наноструктуры PbS с диаметром 5 нм, стабилизированной олеиновой кислотой. Поверхности PbS (111) оканчиваются ионами олеата и гидроксида, а PbS (100) олеиновой кислотой [75].*

### 1.4.1. Классификация лигандов

Для описания взаимодействия координационных комплексов металлов используется классификация ковалентных связей, которая позже была адаптирована под систему лиганд-нанокристалл [78]. Согласно разработанной Оуэном и его коллегами систематизации, лиганды делятся по своему типу следующим образом [78–80]:

1) L-тип (нейтральные доноры). Это нейтральные двухэлектронные доноры с одиночной электронной парой, которая дативно координирует поверхностные атомы металла. Примерами таких лигандов являются амины ( $\text{RNH}_2$ ), фосфины ( $\text{R}_3\text{P}$ ) и фосфиноксиды ( $\text{R}_3\text{PO}$ ).

2) Z-тип (нейтральные акцепторы). Представителями данного типа являются  $\text{Pb}(\text{OOCR})_2$  или  $\text{CdCl}_2$ , то есть такие лиганды, которые связываются через атом металла как акцепторы двух электронов [80].

3) X-тип (анионные доноры). Это лиганды, которые в нейтральной форме имеют нечетное число электронов в валентной оболочке, им требуется один электрон от участка поверхности нанокристалла с образованием двухэлектронной ковалентной связи. На практике связь M-X (где M-металл, X-лиганд) расщепляется гетеролитически, образуя ионные фрагменты с замкнутой оболочкой. Таким образом, лиганды этого типа могут быть нейтральными радикалами, присоединившимися к нейтральной поверхности нанокристалла (каждый из них при этом должен быть с неспаренным электроном), или чаще одновалентные ионы связывающие противоположно заряженные места на поверхности наноструктуры. Примеры лигандов X-типа: карбоксилаты ( $\text{RCOO}^-$ ), тиолаты ( $\text{RS}^-$ ), фосфонаты ( $\text{RPO}(\text{OH})\text{O}^-$ ), а также некоторые неорганические ионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{InCl}_4^-$ ,  $\text{AsS}_3^{3-}$ ) и связанные ионные пары ( $\text{NEt}_4^+\text{I}^-$ ) в неполярном растворителе.

Обмен может происходить между одним или несколькими типами лигандов, обратимо или необратимо. Нуклеофильные лиганды L- и X-типа связываются с электрофильными поверхностными участками с выраженной кислотностью Льюиса, обычно это недостаточно координированные ионы металлов на поверхности нанокристалла.

Поверхность халькогенидов металлов, оксидов и некоторых других сложных нанокристаллов ведет себя как богатое электронами основание Льюиса. Такие поверхности могут взаимодействовать с Z-типом лигандов. Кроме того, поверхность

оксидного нанокристалла может связывать протоны ( $H^+$ ), то есть положительно заряженные электрофильные лиганды X-типа [81].

Следуя приведённой ранее классификации, химический состав поверхности нанокристалла можно выразить удобным способом. Нанокристалл селенида кадмия  $CdSe$ , покрытый комбинацией лигандов L- и X-типа, может быть описан как  $(CdSe)_m(Cd_nX_pL_q)$ , где  $m$  – это размер ядра  $CdSe$ , а  $n$ ,  $p$  и  $q$  описывают состав оболочки лиганда.

В зависимости от характера граней нанокристалла (полярных или неполярных), легирование L- или X-типа может преобладать. Эту информацию можно извлечь из измерения отношения металла к халькогену. При синтезе селенида кадмия или свинца в присутствии лиганда X-типа отношение металл-селен будет значительно превышать единицу [82,83]. В неполярных растворителях, к примеру, в гексане или толуоле, лиганды L- и X-типа для создания электростатической нейтральности соответствуют формуле  $(CdSe)_m(CdX_2)_nL_q$ . В полярных растворителях, таких как вода или диметилформамид, нанокристаллы могут иметь заряд:  $[(CdSe)_m(Cd_nX_{2n+s}L_q)]^{s-}$  или  $[(CdSe)_m(Cd_nX_{2n-s}L_q)]^{s+}$ , этот заряд компенсируется с помощью противоионов из диффузного ионного облака вокруг каждой наноструктуры в растворе. На один нанокристалл приходится несколько десятков зарядов с плотностью один элементарный заряд на квадратный нанометр [71]. Этот заряд играет важную роль в электростатической стабилизации в коллоидном растворе.

К типичным катионным стабилизаторам относятся карбоновые кислоты с длинной цепью, так как они лучше препятствуют агрегированию НС, этот вывод делается весьма просто, если взять во внимание геометрический аспект. Их можно заменить, к примеру, на фосфоновые кислоты, которые имеют подобный эффект разделения НС в растворе. Однако, непременно стоит учитывать их более прочную связь с катионной поверхностью, что затем может усложнить процесс обмена лиганда.

К типичным анионным стабилизаторам относятся фосфины, их функциональная группа достаточно прочно связывается с халькоген-анионом на поверхности НС, способствуя пассивации поверхности. По схожему механизму прикрепления, их можно заменить на вещества с аминогруппой, например, к аминокислотам, в том числе обладающим хиральными свойствами.

#### 1.4.2. Методы изучения связи лиганда с нанокристаллом

Несмотря на полученные на данное время достижения в синтезе [84–86] и исследованиях электронно-оптических свойств [19,87–91], знание химии поверхности нанопластинок остается скудным. Ожидается, что химия поверхности нанопластинок будет схожа с химией поверхности наноструктур с другими латеральными размерами.

Стоит отметить, что и изучение поверхности нанокристаллов более простой формы с помощью экспериментального исследования затруднено. Это происходит из-за очень малых размеров и внутренней неоднородности нанокристалла, так как каждый из них обычно имеет несколько граней с различными структурами поверхностных атомов. В настоящее время не существует методики, обеспечивающей реконструкцию слоя лигандов на атомном уровне. Вместо этого как правило используется набор методов для получения дополнительной информации о лиганде, структуре покровного слоя нанокристалла и взаимодействии между поверхностью лиганда и окружающей средой [84,92].

В качестве вспомогательных методов используются:

- 1) Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR). Это простой и надежный способ исследования поверхности, предоставляющий информацию о структуре молекул лиганда. Как правило, наноструктуры покрыты органическими лигандами, такими как олеиновая кислота, которая имеет сильную полосу поглощения в ИК-спектре около  $3000\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{ см}^{-1}$ , что соответствует связи C – H поверхностно-связанных молекул углеводородов [93]. Ширина и положение инфракрасных резонансов могут быть использованы для исследования конформации цепей и молекулярного порядка верхнего слоя [77]. Метод FTIR также позволяет исследовать обмен лигандов, например, обмен органических на неорганические, пример показан на рисунке 22, а также обмен органических лигандов с разными функциональными группами. В дополнение, данный метод показывает при достаточной интенсивности полос поглощения как именно крепится лиганд к поверхности, а именно, какой функциональной группой или же сразу несколькими.

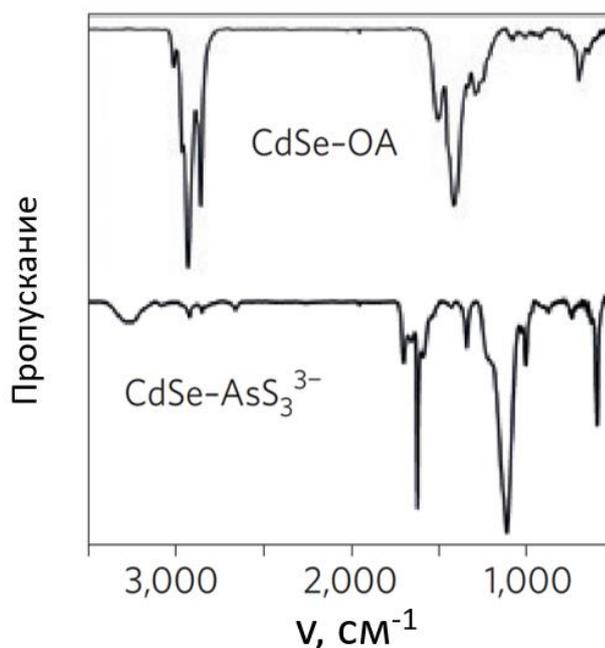


Рисунок 22. ИК-Фурье спектры, показывающие колебательные полосы органических олеатных (ОА, вверху) и неорганических  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$  (внизу) лигандов, связанных с поверхностью нанокристалла CdSe [75].

2) Спектроскопия комбинационного рассеяния особенно эффективна для характеристики неорганических лигандов с тяжелыми атомами, вибрирующими при низких частотах [46,73,74,76,84,92].

3) Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) используется для характеристики поверхностного слоя нанокристалла. Пики ЯМР поверхностно-связанных лигандов показывают значительное уширение, вызванное эффектами дипольного связывания, которые объясняются быстро переворачивающимися свободными молекулами лиганда в растворе. Это расширение ограничивает качество полезной информации для анализа поверхности нанокристаллов. Диффузионно-упорядоченная спектроскопия (Diffusion-ordered spectroscopy, DOSY) связывает коэффициент диффузии  $D$  с каждым резонансом и позволяет отделить сигналы от поверхностных и свободных молекул лиганда.

4) Для изучения эффективной толщины покрывающего слоя нанокристалла и его вклада в гидродинамический радиус структуры используются малоугловое рентгеновское рассеяние (Small-angle X-ray scattering, SAXS) и метод динамического рассеяния света (dynamic light scattering, DLS) [72].

5) Просвечивающая (Transmission electron microscopy, TEM) и сканирующая (Scanning electron microscopy, SEM) электронные микроскопии позволяют получать изображения наноструктур в реальном времени, а в некоторых случаях, их поверхностных лигандов. Ключевым преимуществом методов микроскопии является возможность исследовать нанокристаллы на атомарном уровне.

6) Теория функционала плотности (Density functional theory, DFT) и молекулярная динамика (molecular dynamics, MD) могут частично компенсировать трудности, связанные с экспериментальным исследованием поверхности наноструктуры. DFT используется для моделирования электронного взаимодействия между различными гранями нанокристалла и молекулами, которые с ними связаны. В последних исследованиях использовались комбинации электронной структуры и расчетов MD для реконструкции нанокристалла с его неорганическим ядром и лигандной оболочкой [94]. Таким образом вычислительные методы помогают интерпретировать экспериментальные данные и предлагают новые направления для экспериментальной работы.

#### 1.4.3. Методы обмена лигандов

Недавние вычислительные исследования выявили некоторые противоречивые аспекты химии поверхности нанокристаллов, которые в последствии были подтверждены экспериментами. Расчеты DFT указывают на то, что олеиновая кислота, которую часто используют при синтезе, связывается с [100] поверхностью PbS (поверхность с чередованием атомов свинца и серы) в виде бидентатного лиганда L-типа с энергией 0,16 эВ на лиганд. А с другой стороны, поверхности [111] представляют собой гексагональный слой атомов Pb, который связывается с лигандом X-типа с образованием олеат-ионов ( $OA^-$ ) с поверхностными атомами с энергией 0,52 эВ на лиганд [94]. Схема обоих типов связывания показана на рисунке 23.

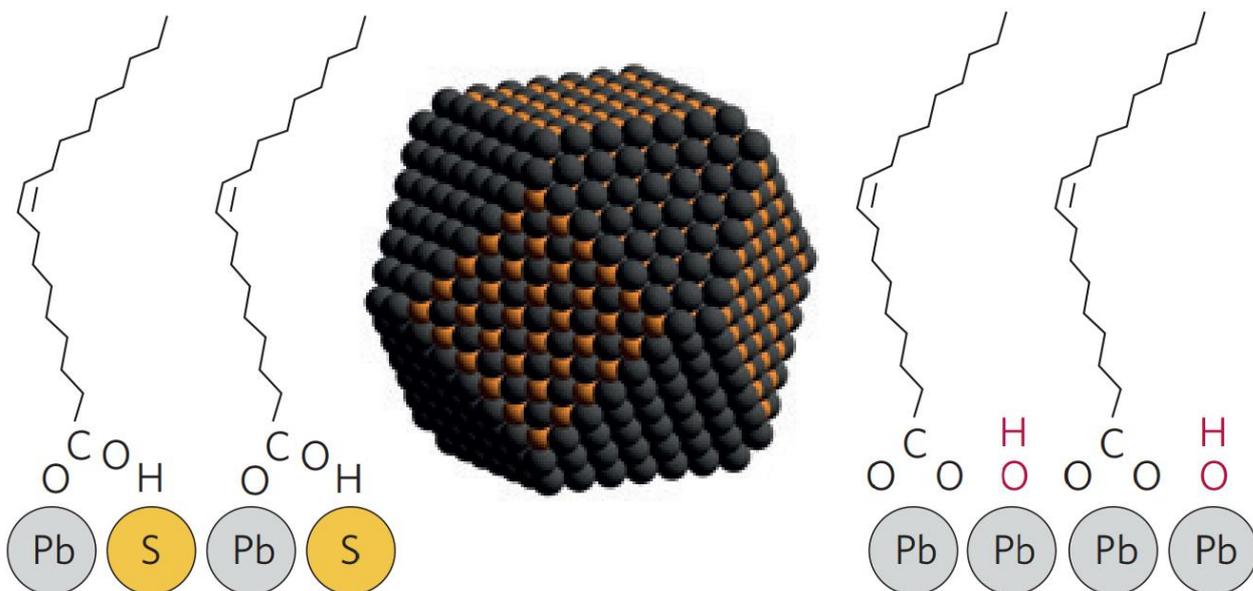


Рисунок 23. Смоделированный 5-нм кубооктаэдрический нанокристалл PbS (в центре) с упрощенными иллюстрациями связывания олеиновой кислоты в качестве лиганда L-типа с поверхностью [100] (слева) и связывание вместе с гидроксидом в виде олеата X-типа на Pb-концевой [111] поверхности (справа) [94].

Плотность атомов Pb на поверхности PbS (111) (примерно 8 атомов Pb нм<sup>-2</sup>), однако, не позволяет размещать только олеатные лиганды (площадь соединения COO<sup>-</sup> примерно 0,3 нм<sup>2</sup>) и насыщать все оборванные связи. Как результаты DFT-расчетов, так и результаты экспериментальных исследований рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) предполагают, что компактные лиганды X-типа (например, OH<sup>-</sup>) связываются с PbS (111) вместе с объемными лигандами (в данном случае, олеиновой кислотой). Минимизация поверхностной энергии предполагает следующий состав для 5-нанометрового нанокристалла PbS: (PbS)<sub>m</sub>[Pb<sub>(n+p)</sub>(OH)<sub>2n</sub>(OA)<sub>2p</sub>(OAH)<sub>q</sub>], где  $m=1385$ ,  $n=149$ ,  $p=120$  и  $q=48$ , соотношение  $n:p$  может меняться в зависимости от условий, к примеру, таких как содержание воды в реакционной смеси. Существующие экспериментальные данные подтверждают полученную в результате вычислений модель обогащенной катионами поверхности нанокристалла [82]. Существует вероятность, что присутствие малых лигандов X-типа характерно для большинства поверхностей наноструктур, присоединение на которые происходит через побочные реакции во время синтеза.

Поверхностные лиганды L- и X-типа, имеющие углеводородный хвост, оказывают огромное влияние на кинетику нуклеации и рост наноструктуры. Однако, в большинстве

случаев, такие лиганды должны быть заменены на другие поверхностно-связывающие виды, более подходящие для конечного продукта. Обмен поверхностных лигандов напоминает реакцию замещения в координационных комплексах. Полярность растворителя и координационная способность могут оказывать влияние на кинетику и механизм присоединения лиганда на поверхность нанокристалла.

Как правило, стерическая плотность молекул в покрывающем нанокристалл слое лиганда способствует реакции по диссоциативному пути, что требует предварительной десорбции уже связанных молекул. В неполярном растворителе все виды молекул, участвующие в реакции обмена, должны быть электрически нейтральными. По этой причине лиганды L-типа, например, октиламин на CdSe [95], быстро адсорбируются и десорбируются с поверхности при комнатной температуре. Однако лиганды X-типа, например, олеат и фосфонат на CdSe [96,97], остаются тесно связанными из-за электростатического взаимодействия, вызванного самодесорбцией лигандов X-типа. Нейтральные лиганды Z-типа, такие, как олеат кадмия, могут быть вытесненными другими металлическими комплексами [98].

Обмен сильно связанных лигандов X-типа в неполярном растворителе, вероятно, происходит ассоциативным путем [99]. Замена таких заряженных лигандов может происходить путем переноса катионов, в результате чего входящие и исходящие молекулы обмениваются протоном [96] или другим катионом.

Прямой обмен лиганда X-типа на лиганд L-типа нарушает нейтральный заряд нанокристалла и, следовательно, крайне тяжело протекает в неполярных средах. Поэтому можно вытеснить лиганд X-типа лигандом Z-типа [80], с последующей координацией на атоме металла, но теперь нейтрального заряда.

Использование полярных растворителей снимает требование к электрически нейтральной поверхности нанокристалла. В результате в полярных растворителях заряженные лиганды X-типа могут десорбироваться и обмениваться по диссоциативным путям [100].

Завершение обмена лигандов зависит от разницы в сродстве лиганда к поверхности нанокристалла и относительной численности входящих и исходящих лигандов. Хотя присутствие избыточного количества лиганда увеличивает количество проходящих реакций, специфическое поверхностное сродство с головной группой может

предотвратить вытеснение сильно связывающихся видов молекул. Это обуславливается электронным взаимодействием, энтропийным и стерическим эффектами [75].

#### 1.4.4. Обмен лигандов на двумерных нанопластинках CdSe

Замена нативного лиганда является относительно простой и в то же время очень эффективной процедурой для изменения свойств нанокристаллов. Из-за упомянутых ранее свойств лигандов прикрепляться не одинаково к нанокристаллам различной формы, размерности и кристаллической структуры, требуется отдельное изучение получаемых свойств для каждого типа.

Ранее в работе [101] были изучены системы квазидвумерных нанолент CdSe, для которых нативный лиганд L-типа (н-октиламина) заменяется на лиганд Z-типа ( $\text{MX}_2$ , где  $\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и обратно, согласно схеме на рисунке 24.

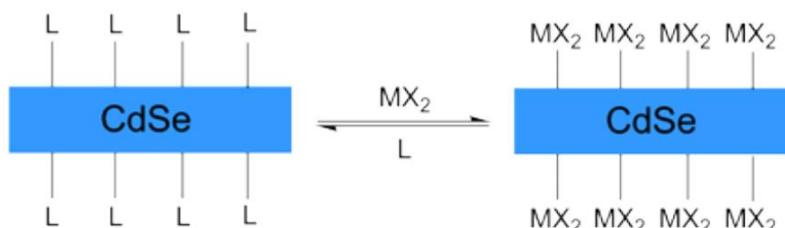


Рисунок 24. Схематическое изображение обмена лиганда L-типа на Z-тип [101].

При изучении исходных образцов было установлено, что наноленты CdSe имеют кристаллическую структуру вюрцита; на верхней, нижней и длинной кромке нанокристалла находятся неполярные грани (количество Cd и Se равно) [6,102].

Спектр поглощения света нанолент CdSe с н-октиламином (рисунок 25) имел три пика (374, 424 и 449 нм соответственно), которые ранее в предыдущих работах автора были отнесены к переходам в квантовых ямах. Самое сильное изменение положения полосы поглощения света, соответствующей экситонному переходу тяжелых дырок ( $hh-e$ ) произошло в более низкие энергии со смещением на 252 мэВ, что равно около 45 нм в спектре, при замене н-октиламина на  $\text{CdCl}_2$ . Легирование соединениями с цинком оказалось в целом менее эффективным в сравнении с кадмиевыми соединениями, так как смещение было слабее выражено и составило менее 25 нм, а также наблюдалось снижение интенсивности пиков (рис. 25). Для образцов был проведен обратный обмен с восстановлением оболочки из н-октиламина, положение полос в спектре поглощения света соответствовала начальному положению, из чего можно сделать вывод, что данный обмен оказался полностью обратимым.

Рентгенофазовый анализ (рис. 26) показал, что во всех случаях замещения лиганда наблюдается смещение в более низкие углы  $2\theta$ , из чего можно сделать вывод, что произошла деформация сжатия кристаллической решетки. Для лигандов Z-типа ( $\text{Cd}=2.3\text{-}2.8\%$ ,  $\text{Zn}=1.6\text{-}3.5\%$ ) сокращения решетки оказались меньше, чем для лиганда L-типа (4.9%) [94].

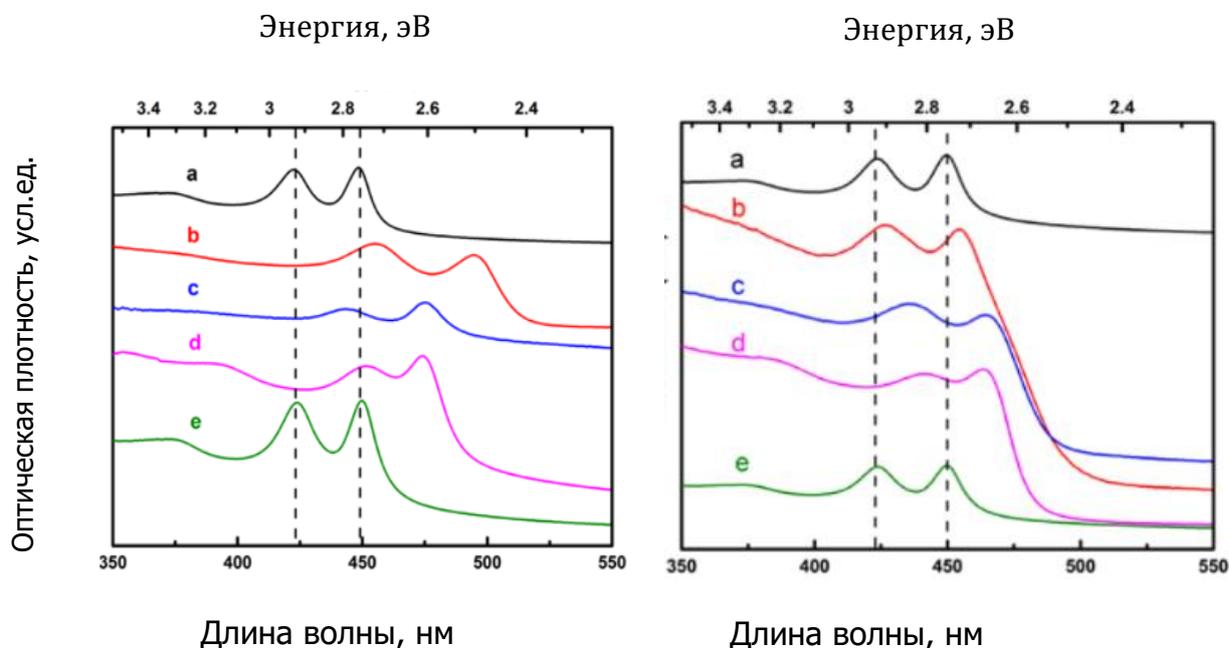


Рисунок 25. Спектры поглощения света для нанолент CdSe легированных (слева) а) *n*-октиламином; б)  $\text{CdCl}_2$ ; в)  $\text{CdBr}_2$ ; г)  $\text{CdI}_2$ ; е) *n*-октиламином после замещения; (справа) а) *n*-октиламином; б)  $\text{ZnCl}_2$ ; в)  $\text{ZnBr}_2$ ; г)  $\text{ZnI}_2$ ; е) *n*-октиламином после замещения.

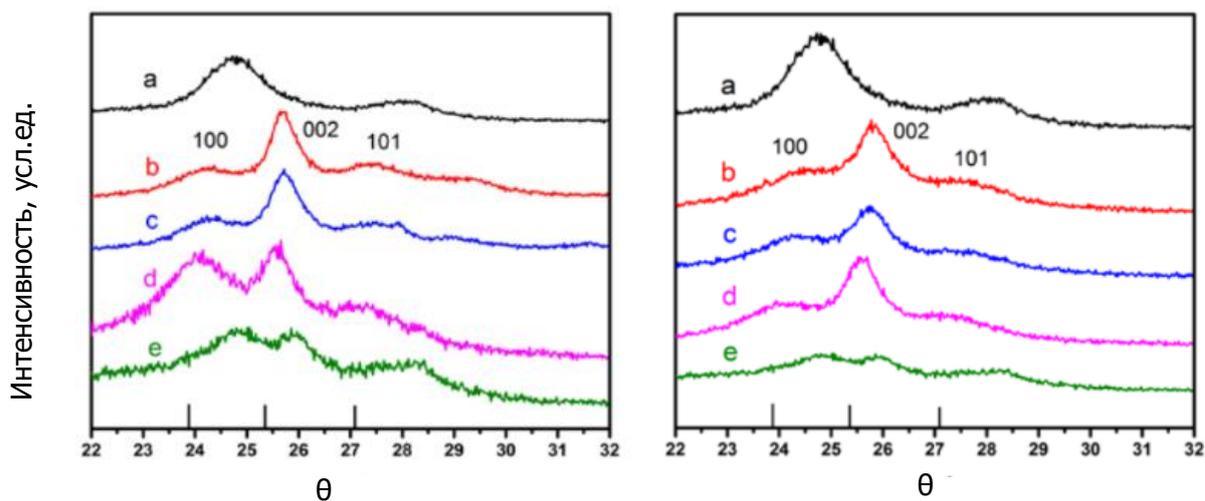


Рисунок 26. Рентгенофазовый анализ нанолент CdSe легированных (слева) а) *n*-октиламином; б)  $\text{CdCl}_2$ ; в)  $\text{CdBr}_2$ ; г)  $\text{CdI}_2$ ; е) *n*-октиламином после замещения; (справа) а) *n*-октиламином; б)  $\text{ZnCl}_2$ ; в)  $\text{ZnBr}_2$ ; г)  $\text{ZnI}_2$ ; е) *n*-октиламином после замещения.

### 1.5. Выводы и постановка задачи исследования

Коллоидные полупроводниковые наноструктуры обладают большим потенциалом для создания фотокатализаторов, светодиодов, транзисторов, фотодетекторов, биосенсоров. Квантово-размерный эффект дает возможность широко варьировать свойства исходных наноструктур, которые затем можно модифицировать несколькими высокоэффективными методами, что позволяет точно контролировать характеристики получаемого материала.

Наиболее перспективными считаются «зеленые» материалы, к которым относятся халькогениды цинка. Отсутствие достаточной базы методик получения двумерных нанокристаллов на их основе связано с термодинамическими ограничениями, однако, современный коллоидный синтез позволяет растить двумерными даже такие неслоистые материалы.

В связи с этим в настоящей работе поставлены следующие **задачи**:

- Разработать условия коллоидного роста двумерных атомарно-тонких наноструктур селенида цинка с толщиной менее нанометра в широком диапазоне условий в системе олеат цинка -длинноцепочечные амины – прекурсор селена
- Проанализировать формирование 2D наноструктур селенида цинка в коллоидной системе методом спектроскопии поглощения непосредственно в ходе роста
- Разработать методики модификации поверхности наноструктур путем обмена нативных лигандов на лиганды X-типа различной природы, включая хиральные лиганды, и рост неорганической оболочки
- Установить состав, кристаллическую структуру, морфологию и координацию лигандов для полученных наноструктур в зависимости от условий роста и последующего обмена лигандов
- Определить оптические свойства полученных наноструктур, в том числе энергии экситонных переходов комплексом спектроскопических методов в зависимости от условий синтеза
- Установить корреляции между оптическими характеристиками экситонных переходов в полученных наноструктурах от их состава, кристаллической структуры, морфологии и состава поверхностных лигандов с точки зрения достижения узкополосного поглощения и люминесценции.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы и реагенты

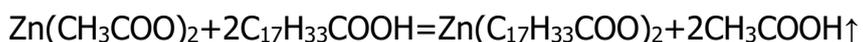
В данной работе были использованы следующие материалы и реагенты: селен (осч), ацетат цинка двухводный  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (хч), хлорид цинка двухводный  $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$  (хч), хлорид цинка  $ZnCl_2$  (хч), сульфид натрия девятиводный  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (хч), олеиновая кислота (95%, Sigma Aldrich), тиогликолевая кислота (98%, Sigma Aldrich), 3-меркаптопропионовая кислота (99%, Sigma Aldrich), олеиламин (90%, Sigma Aldrich), октиламин (99%, Sigma Aldrich), бутиламин (99,5%, Sigma Aldrich), триоктилфосфин (90%, Fluka), N-ацетил-L-цистеин (99%, Sigma Aldrich), L-цистеин (99%, Sigma Aldrich), 1-октадецен (90%, Sigma Aldrich), ацетон (осч), гексан (хч), толуол (хч), N-метилформамид (90%, Sigma Aldrich), ацетонитрил (99,9%, Sigma Aldrich).

### 2.2. Синтез образцов

Условия синтеза оказывают значительное влияние на конечные свойства материалов, позволяя получать НС разной толщины. Однако возможности коллоидного синтеза для получения двумерного ZnSe в настоящее время недостаточно изучены, так как в литературе описаны только НС с толщиной 4 МС, а для селенида кадмия существует несколько популяций. В связи с этим в рамках данной работы в целях выяснения оптимальных условий роста индивидуальных популяций были проведены ряд синтезов с варьированием параметров, оказывающих наибольшее воздействие на систему, таких как температура, концентрация прекурсоров, длина цепи органических прекурсоров, время роста наноструктур.

Используемая нами методика коллоидного синтеза двумерных наноструктур ZnSe представляет собой модификацию подхода к получению 2D CdSe со структурой вюрцита [49], в ламеллярной системе на основе длинноцепочечных аминов. Далее приведены условия получения двумерного ZnSe с кристаллической структурой вюрцита двух индивидуальных популяций, соответствующих толщине 2.5 МС и 4 МС, а также методики модификации, представляющие собой обмен лигандов.

**Синтез прекурсора катиона:** в кварцевую колбу объемом 25 мл помещали 137.5 мг двухводного ацетата цинка, затем добавляли олеиновой кислоты в объеме 442 мкл, что соответствует стехиометрическому соотношению реагентов и концентрации иона металла в синтетическом растворе 0.05 моль/литр:



Синтез проводили в среде высококипящего растворителя октадецена-1. Для полноты протекания реакции смесь выдерживали при температуре 180 °С в течение 90 мин в токе аргона. При масштабировании синтеза использовали трех и пяти кратное увеличение количества ацетата цинка и олеиновой кислоты, при этом в обоих случаях использовали по 9 мл октадецена. По истечении времени синтеза раствор охлаждали до комнатной температуры.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSe 2.5 МС:** в кварцевую колбу объемом 25 мл помещали 59 мг тонко помолотого порошка элементарного селена, 5 мл октиламина и 7 мл олеиламина, затем смесь дегазировали в течение 30 минут при 100 °С в токе аргона. Далее раствор нагревали до температуры синтеза 110-120 °С, после установления необходимой температуры в колбу инжескировали суспензию олеата цинка в октадеcene. Через 45-60 мин температуру повышали до 135 °С, а после видимой нуклеации заново устанавливали на 110-120 °С. Наноструктуры росли в течение 180 мин, после прохождения синтеза в смесь добавляли триоктилфосфин для связывания непрореагировавшего селена. По достижении раствором комнатной температуры раствор наливали в виалы вместе с равным объемом ацетона, затем центрифугировали в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин. Для повышения степени очистки продукта от постсинтетических соединений процедуру повторяли еще два раза. Полученные наноструктуры редиспергировали в чистом гексане объемом 4 мл.

При масштабировании синтеза в три и пять раз использовали кратные увеличения реагентов, за исключением повышения объема октиламина с 25 до 31 мл, то есть на 6 мл больше, чем было в исходной методике. Это связано с уменьшением объема, используемого для синтеза прекурсора катиона, октадецена-1, так как он не участвует в реакции получения наноструктур или стабилизации их поверхности.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSe 4 МС:** в кварцевую колбу объемом 25 мл помещали 59 мг тонко помолотого порошка элементарного селена, 5 мл октиламина и 7 мл олеиламина, затем смесь дегазировали в течение 30 минут при 100 °С в токе аргона. Далее раствор нагревали до температуры синтеза 170 °С, после установления необходимой температуры в колбу инжескировали суспензию олеата цинка в октадеcene. Наноструктуры росли в течение 180 мин, после прохождения синтеза в смесь добавляли олеиновую кислоту с целью стабилизации катионов на поверхности

наноструктуры и через некоторое время триоктилфосфин для связывания непрореагировавшего селена. По достижении раствором комнатной температуры раствор наливали в виалы вместе с равным объемом ацетона, затем центрифугировали в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин. Для повышения степени очистки продукта от постсинтетических соединений процедуру повторяли еще два раза. Полученные наноструктуры ретиспергировали в чистом гексане объемом 4 мл.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSe 3.5 МС:** наноструктуры толщиной 2.5 МС осаждали из гексана ацетоном и переводили в соответствующий объем толуола. Из полученного раствора отбирали аликвоту 2 мл и помещали в виалу 8 мл. Затем туда же наливали 2 мл 0.5 М раствора катиона  $Zn^{2+}$  в метаноле. В качестве источника ионов цинка использовали ацетат цинка двухводный, хлорид цинка и хлорид цинка двухводный. Через 30-60 минут раствор осаждали ацетоном, нанопластинки ретиспергировали чистом метаноле, затем добавляли 2 мл раствора с катионами цинка, процедуру повторяли еще раз. Так как в данном процессе происходит замена нативного лиганда (аминов) на катион цинка, такой процесс является фактически наращиванием монослоя на наноструктуру, поэтому полноту обмена лиганда качественно оценивали по спектроскопии поглощения, и количество повторов обменов в метаноле варьировалось от 1 до 3-х раз. По окончании реакции обмена нанопластинки осаждали центрифугированием с добавлением 2 мл ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, после повторения процедуры нанопластинки ретиспергировали в метаноле.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSe 4.5 МС:** наноструктуры толщиной 4 МС осаждали из гексана ацетоном и переводили в соответствующий объем толуола. Из полученного раствора отбирали аликвоту 2 мл и помещали в виалу 8 мл. Затем туда же наливали 2 мл 0.5 М раствора катиона  $Zn^{2+}$  в метаноле. В качестве источника ионов цинка использовали ацетат цинка двухводный. Через 30-60 минут раствор осаждали ацетоном, нанопластинки ретиспергировали в чистом метаноле и добавляли 2 мл раствора ионов цинка, затем процедуру повторяли. По окончании процесса обмена нанопластинки осаждали центрифугированием с добавлением 2 мл ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, после повторения процедуры нанопластинки ретиспергировали в метаноле.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSeCys:** наноструктуры 2.5 и 4 МС в аликвоте 2 мл гексана смешивали с 50 мг L-цистеина, растворенного в 2 мл метанола.

Полученную смесь перемешивали на ротаторе в течение 60 мин, затем оставляли в покое до разделения слоев гексана и метанола. Слой гексана с нативным длинноцепочечным лигандом удаляли из смеси, а покрытые новым лигандом наноструктуры очищали центрифугированием с добавлением равного объема толуола в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, полученный осадок редиспергировали в метаноле. Полноту обмена лиганда контролировали методом ИК-спектроскопии, однако для данных типов нанопластинок полное замещение не произошло из-за слабой силы взаимодействия лиганда с анионной и смешанной поверхностями, эксперимент присутствует в рамках данной работы как метод исследования свойств поверхности наноструктур, в связи с отсутствием исчерпывающей информации в литературе.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSeAcCys:** покрытие наноструктур 2.5, 3.5 и 4 МС N-ацетил-L-цистеином осуществляли по описанной выше методике межфазного переноса, использовавшейся для обмена нативного лиганда на L-цистеин. Полноту обмена лиганда контролировали методом ИК-спектроскопии, цикл обмена повторяли вплоть до исчезновения характерных полос поглощения нативного лиганда в случае популяции 3.5 МС. Полученные наноструктуры редиспергировали в метаноле объемом 2 мл.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSeOLAm:** раствор с популяцией 3.5 МС стабилизирован хлорид-анионами, которые, в свою очередь, способствуют образованию водородной связи с аминогруппой [103]. Так как такой род пришивания второго слоя лиганда приводит к изменению поверхности с полярной на неполярную, для обмена исходные наноструктуры из 2 мл метанола переводили в 2 мл толуола, смешанных с 100 мкл олеиламина. По прошествии 10 мин нанопластинки отмывали от избытка лиганда центрифугированием с равным объемом ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, процедуру повторяли еще один раз, осадок редиспергировали в гексане. Нарращивание второго слоя лиганда подтверждалось ИК-спектроскопией и стабильностью нанопластинок в неполярном растворителе на примере гексана.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSeOA:** нанопластинки толщиной популяции 3.5 МС покрывали олеиновой кислотой двумя методами. Первый состоит в том, чтобы пришить второй слой лиганда по водородной связи к хлорид-аниону на поверхности нанопластинки, как было описано выше. Во втором же случае брали 2 мл с популяцией 3.5 МС в метаноле, полученные с помощью ацетата цинка, переводили в 2

мл толуола с 100 мкл олеиновой кислоты. Через 10 минут наноструктуры очищали от избытка кислоты центрифугированием с равным объемом ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, процедуру повторяли еще один раз, осадок редиспергировали в гексане. Прикрепление второго слоя лиганда подтверждали ИК-спектроскопией и стабильностью нанопластинок в неполярном растворителе на примере гексана.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSeTGA:** в раствор объемом 2 мл с популяцией 3.5 МС, покрытой ацетат-анионом или хлорид-анионом в метаноле, добавляли 200 мкл тиогликолевой кислоты в 1 мл метанола, обмен происходил на ротаторе в течение 30 мин, затем нанопластины осаждали равным объемом толуола в течение 5 мин на скорости 3500 об/мин, затем редиспергировали в метаноле. Процедуру обмена повторяли еще один раз. Полученные наноструктуры стабильны в полярных растворителях: метаноле, дегазированном н-метилформамиде и воде.

**Синтез двумерных наноструктур ZnSeMPA:** обмен лигандов проводили по аналогичной с тиогликолевой кислотой методике, с заменой на 3-меркаптопропионовую кислоту. Полученные наноструктуры так же стабильны в полярных растворителях: метаноле, дегазированном н-метилформамиде и воде.

**Синтез двумерных гетероструктур ZnSe/ZnS:** в виалу с 2 мл раствора нанопластинок с толщиной 3.5 МС, покрытых хлорид-анионом в метаноле, добавляли 2 мл 0.1 М раствора сульфида натрия в предварительно дегазированном н-метилформамиде. Через 10 минут после смешения растворов нанопластины осаждали равным объемом смеси толуол/ацетонитрил в течение 10 минут на скорости 7000 об/мин, затем редиспергировались в метаноле. Следующим этапом к раствору добавляли 1 мл 0.5 М раствора  $ZnCl_2$ , время прохождения обмена варьировалось от 30 до 60 мин, полноту обмена контролировали с помощью спектроскопии поглощения, при необходимости, процесс повторяли еще раз. Нанопластины осаждали равным объемом ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, затем редиспергировали в метаноле.

### 2.3. Методы исследования

*Спектроскопия оптического поглощения* использовалась для изучения кинетики роста наноструктур, а также для оптимизации условий синтеза отдельных популяций, подтверждения полноты обмена лигандов для некоторых методик на качественном

уровне. Спектры поглощения получены в диапазоне 200-450, 200-800 и 200-1100 нм на спектрометре Varian Carry 50.

*Фотолюминесцентная спектроскопия* была выполнена на спектрометре Perkin Elmer LS 55 со стабильных растворов нанопластинок различной толщины в диапазоне 200-800 нм, длина возбуждения подбиралась индивидуально для каждого образца с учетом положения минимальной энергии поглощения (или же максимальной длины волны) экситонного перехода.

*Спектроскопия кругового дихроизма* была выполнена на Applied Photophysics Chirascan со скоростью сканирования 10 нм/мин и шагом 1 нм со временем интегрирования 3 с при комнатной температуре. Целью исследования было определение хирооптических свойств нанопластинок ZnSe, покрытых хиральными лигандами и подтверждающих их гибридизацию с поверхностью нанопластины. По полученным данным рассчитаны значения фактора диссимметрии  $g$ :

$$g = \frac{\Delta A}{A} = \frac{A_L - A_R}{A}$$

где  $A_L$  и  $A_R$  – коэффициенты поглощения циркулярно поляризованного, с левой и правой поляризацией соответственно,  $A$  – коэффициент поглощения неполяризованного света.

*Рентгеновская дифракция* проводилась на дифрактометрах Rigaku D/Max 2500V/PC и ДРОН-4-07 на CuK $\alpha$  излучении в геометрии на отражении с шагом  $0,02^\circ \theta$  в диапазоне  $0,02 - 20^\circ 2\theta$  для малоугловых дифрактограмм, позволяющих вычислить упаковку нанопластинок, и  $20 - 60^\circ 2\theta$  для определения кристаллической структуры материала. Дифрактограммы получены с сухих пленок, нанесенных на монокристаллическую кремниевую подложку из растворов нанопластинок.

*Просвечивающая электронная микроскопия* выполнена на следующих микроскопах высокого разрешения: LEO912 AB OMEGA, JEOL JEM-2100 F/Cs/GIF/EDS, EM-2000 EX. Для определения латеральных размеров и морфологии нанопластинок их разбавленный раствор наносили на медную сетку с двумя слоями полимера и высушивали при комнатной температуре. В рамках съемок были дополнительно

выполнены: электронная дифракция для уточнения кристаллической структуры материала, EELS для определения равномерности покрытия лигандом и состава нанопластины. Полученные данные анализировались программным пакетом ImageJ.

*ИК-спектроскопия* использовалась как метод, позволяющий охарактеризовать взаимодействие поверхности нанопластинок с лигандами, в том числе подтвердить их обмен. Измерения проводили на ИК-Фурье спектрометре Frontier Perkin Elmer в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см<sup>-1</sup> в режиме пропускания. Пробоподготовка включала в себя нанесение разбавленного раствора нанопластинок на таблетку бромида калия массой 50 мг и дальнейшую сушку при комнатной температуре в течение 2-5 минут.

*Термогравиметрический анализ* проведен с помощью прибора NETZSCH STA 449, совмещённом с масс-спектрометром QMS 409 с целью изучения состава порошков, полученных путем высушивания тщательно очищенных от избытков лиганда наноструктур ZnSe. Для получения навески порошка растворы высушивались из гексана или метанола, затем полученный порошок перетирался в ступке до однородного состояния, помещался в тигель (материал тигля Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), нагревался в среде аргона до 700 °С со скоростью 10 К в минуту с одновременной регистрацией потери массы.

*Рентгенофлуоресцентный анализ* позволяет качественно определить состав исследуемых образцов, исключая так называемые легкие элементы. Поэтому в данной работе РФЛА использовался для определения состава исходных наноструктур, а также подтверждения обмена лигандов на их поверхности. Для осуществления исследования на рентгено-флуоресцентном спектрометре Bruker M1 Mistral раствор нанопластинок ZnSe высушивался при комнатной температуре, затем полученный порошок перетирался в ступке и помещался в полимерный держатель со скошенной под 45 ° стенкой для свободного прохождения сигнала в детектор.

*Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия* (РФЭС) проводилась на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения AlKα XM1000 (с энергией

излучения 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовали нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 4 мкА и энергией пучка 1 эВ. Энергия пропускания анализатора составляла 50 эВ для обзорного спектра и 20 эВ – для отдельных спектров элементов. Регистрация спектров проводилась полусферическим детектором-анализатором Argus. Давление в камере анализатора не превышало  $10^{-9}$  мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Флуктуация положения пиков не превышала  $\pm 0.1$  эВ. Положения спектров стандартизировали относительно пика C1s углеводородных загрязнений из атмосферы с максимумом при 285.0 эВ. Разделение спектров на компоненты проводили после вычитания фона, определенного по методу Ширли [104]. При количественном анализе использовали коэффициенты чувствительности Скофилда [105], которые были скорректированы анализом солей с известным составом, а также длины свободных пробегов электронов, находящихся на этих оболочках. Порошок для исследования приготавливался путем высушивания концентрированного раствора при комнатной температуре, затем перетирался в ступке.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Получение двумерного ZnSe в коллоидных системах

Как упоминалось ранее, существует два разных подхода к коллоидному синтезу материалов типа  $A^{II}B^{VI}$ : с использованием неполярного растворителя и олеиновой кислоты как фактора анизотропного роста НС, и синтез в ламеллярной системе в смеси двух аминов. В настоящее время нет достоверной информации о росте ZnSe в кристаллической фазе сфалерита в неполярных растворителях, и считается, что непосредственный рост ZnSe в данном случае невозможен. При этом, интерес исследователей к 2D наноструктурам на основе сфалерита вызван получаемыми полярными базальными плоскостями, которые можно легко модифицировать посредством обмена лигандов и роста оболочки [4]. Возможное получение наноструктур методом катионного обмена является трудозатратным и многостадийным, из-за чего его нельзя назвать эффективным [106,107]. В связи с этим в рамках данной работы большой раздел будет посвящен именно коллоидному синтезу двумерного селенида цинка в ламеллярной системе и его возможностям, а именно поиску методик получения нанопластинок с полярными базальными плоскостями.

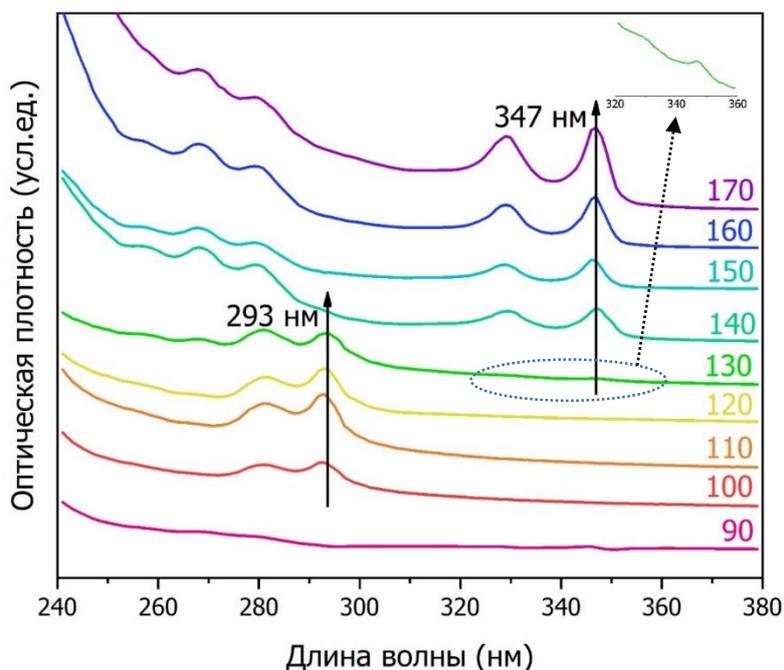
##### 3.1.1. Получение индивидуальных популяций 2.5 МС и 4 МС

Используемый в данной работе подход роста селенида цинка является адаптацией ранее разработанного метода синтеза двумерного селенида кадмия со структурой вюрцита [40]. Мы внесли ряд изменений, например, в связи с малой реакционной способностью селена именно он вводится первым в смесь аминов. Также мы изменили соотношение реагентов, а именно сократили трехкратный избыток селена до стехиометрического соотношения, так как структура вюрцита предполагает соотношение атомов 1:1. Синтез проводили при атмосферном давлении в постоянном токе аргона.

В первую очередь, как наиболее влиятельный фактор, рассмотрим зависимость роста отдельных популяций и их смесей от температуры. Для определения границ температурного диапазона синтеза мы приняли во внимание температуры кипения растворителей: олеиламин – 364 °С, октиламин – 179 °С. Температура синтеза не должна превышать указанные значения, в ином случае кипение может привести к частичному или полному разрушению ламеллярной системы из-за уменьшения доли более легкокипящего растворителя. Однако в рамках данной работы мы превысим указанную

температуру на 11 °С, что не будет приводить к предполагаемому эффекту из-за быстрой скорости роста НС. С другой стороны, следуя в сторону более низких температур, мы столкнулись с кинетическим фактором, и экспериментально выяснили температуру, ниже которой зародышеобразование в данной системе происходить не будет. Таким образом, в рамках данной работы, был проведен ряд синтезов с варьированием температуры от 90 до 190 °С.

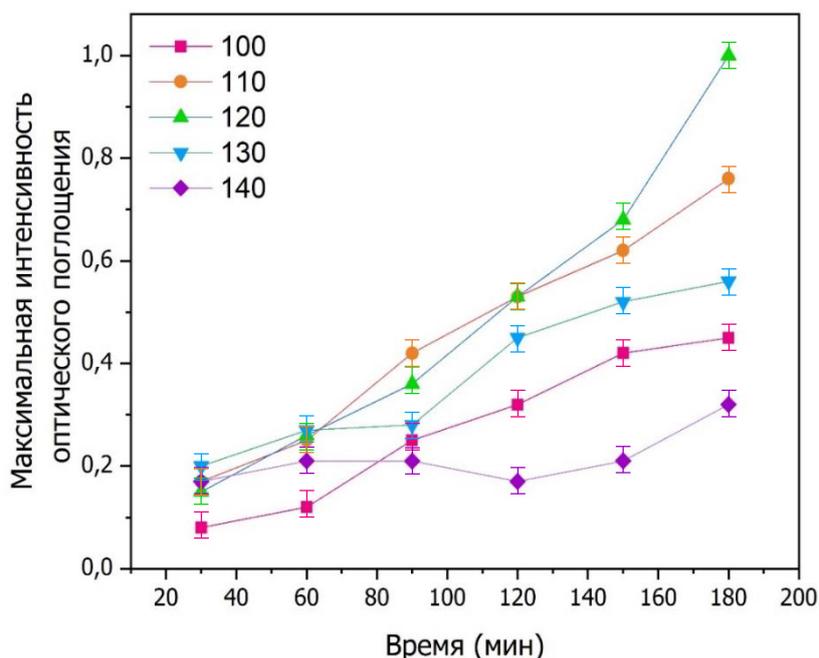
На рисунке 27 представлен суммарный график, показывающий спектры поглощения НС ZnSe в растворе без очистки и стабилизации, на что указывают области поглощения, соответствующие растворенному селену и формированию кластеров в растворе после инжектирования прекурсора цинка, не включающих в себя период зародышеобразования (раствор прозрачен).



*Рисунок 27. Спектры оптического поглощения, показывающие рост наноструктур ZnSe при температуре от 90 до 170 °С по прошествии 180 мин с момента нуклеации.*

Из полученных спектров поглощения реакционной смеси, взятых через каждые 30 минут (время роста НС с момента нуклеации 180 минут), для каждой температуры синтеза, были получены данные о кинетике роста, которые позволили установить оптимальные условия для получения двух индивидуальных популяций. Для этого устанавливалась максимальная интенсивность целевой популяции по экситонному переходу тяжелых дырок в данном промежутке времени для каждой отдельной температуры, остальные же интенсивности рассчитывались как доля от максимальной,

затем данные были визуализированы (рис. 28). Для температур 100 и 110 °С наблюдается относительно монотонный рост только одной популяции, тем не менее, данные температуры не были максимально эффективными в получении нанопластинок, так как количество получаемого материала за один и тот же промежуток времени является важным критерием выбора. При температуре 120 °С наблюдается падение интенсивности в промежутке со 150 до 180 минут, однако, в данном случае это может быть связано с погрешностью отбора пробы, так как увеличивается концентрация нанопластинок в растворе и даже незначительное на первый взгляд отклонение от концентрации сравнения из-за погрешности пробоотбора может привести к подобному случаю благодаря высокому поглощению материала. Правильность допущения будет показана в разделе более детального описания методики синтеза при 120 °С.



*Рисунок 28. Зависимость максимальной интенсивности по экситонному переходу тяжелых дырок популяции 293 нм, полученной за период роста НС, от времени и температуры синтеза.*

При дальнейшем повышении температуры мы сталкиваемся с ростом популяции, соответствующей экситонному переходу 347 нм. Например, это происходит через 120 минут с момента нуклеации при 130 °С, причем со временем поглощение 347 нм становится более заметным, что свидетельствует о зарождении и дальнейшем росте второй популяции. Еще более ярким примером одновременного роста двух популяций являются данные, полученные при 140 °С. Указанная температура синтеза является одной из наименее предсказуемых в поведении роста наноструктур ZnSe, и, по-

видимому, находится на границе минимумов энергии нескольких популяций, что оказывается совершенно не пригодными условиями для получения индивидуальных популяций, но в то же время является непременно интересным случаем для исследователей.

В результате нескольких экспериментов при температуре 140 °С были получены оптические спектры с наличием наноструктур, соответствующих минимум трем толщинам (рис. 29). Исходя из предположения, что все эти структуры обладают разноименными атомами на поверхности, как изученная в литературе популяция 347 нм, а при данном методе синтеза используется смесь заряженных после восстановления аминов, мы пришли к выводу, что имеет смысл попытка стабилизации в системе и атомов цинка. Типичным ПАВ к катионам для подобных материалов является олеиновая кислота, влияние которой на протекание роста наноструктур было интересно изучить.

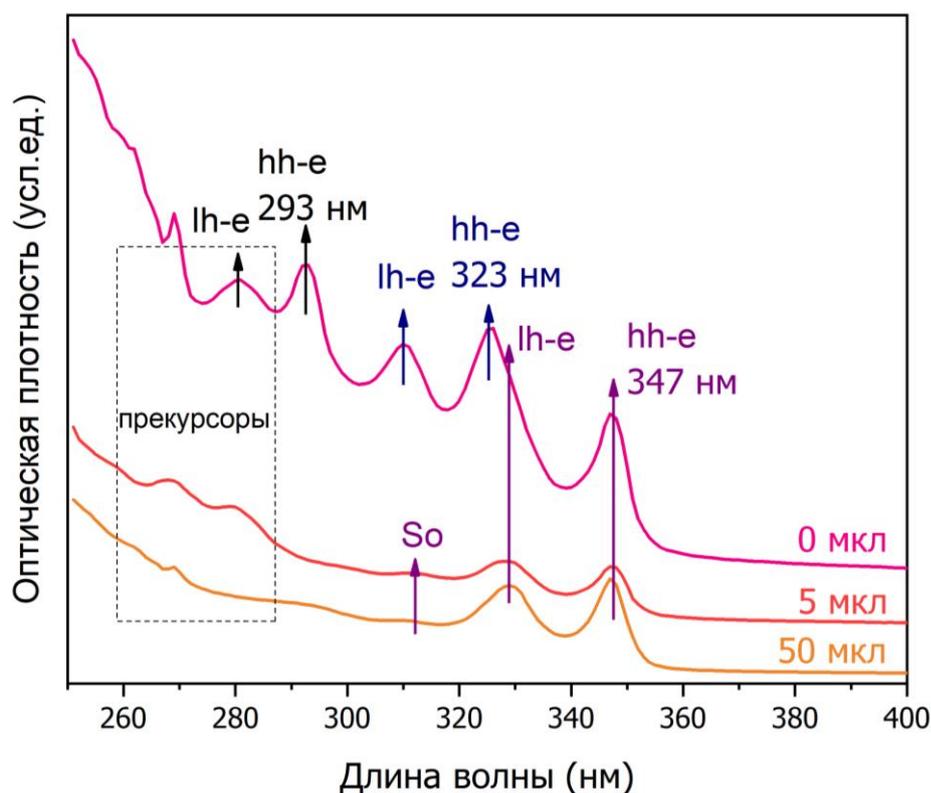


Рисунок 29. Спектры оптического поглощения синтезов при 140 °С с разным содержанием ОА в системе.

Был проведен ряд синтезов, содержащих олеиновую кислоту. Для этого в суспензию с прекурсором катиона, в качестве которого мы использовали олеат цинка, была добавлена олеиновая кислота, в количестве от 5 до 75 мкл. Установлено, что 50

мкл олеиновой кислоты достаточно для полного подавления роста популяций 293 и 323 нм (рис. 29) и интенсивного роста популяции 347 нм.

Такую реакцию на олеиновую кислоту можно объяснить тем, что популяции 293 нм и 323 нм не имеют на поверхности катионов цинка, в чем мы убедимся в разделе обсуждения состава нанопластинок и их поверхности. В дальнейшем при синтезе олеиновая кислота добавляется только в качестве стабилизатора для высокотемпературного синтеза отдельной популяции 4 МС.

Несмотря на однократное формирование популяции только с поглощением 323 нм ее тщательное изучение в рамках данной работы не производится. Это связано прежде всего с полученной морфологией, из которой нельзя выделить отдельно оформленные наноструктуры с характеристикой «двумерные» (рис. 30). Еще одной особенностью выделенного материала является его гелевая структура. Принимая во внимание, что материал выглядит как мезофаза, описанная в работе [108], мы можем лишь предположить, что не исключен шанс того, что существуют условия формирования двумерных наноструктур с поглощением 323 нм, так как ранее подобным образом в литературе характеризовали популяцию, соответствующую 293 нм. При этом в данной работе мы показываем, что последняя является индивидуальной популяцией с толщиной 2.5 МС.

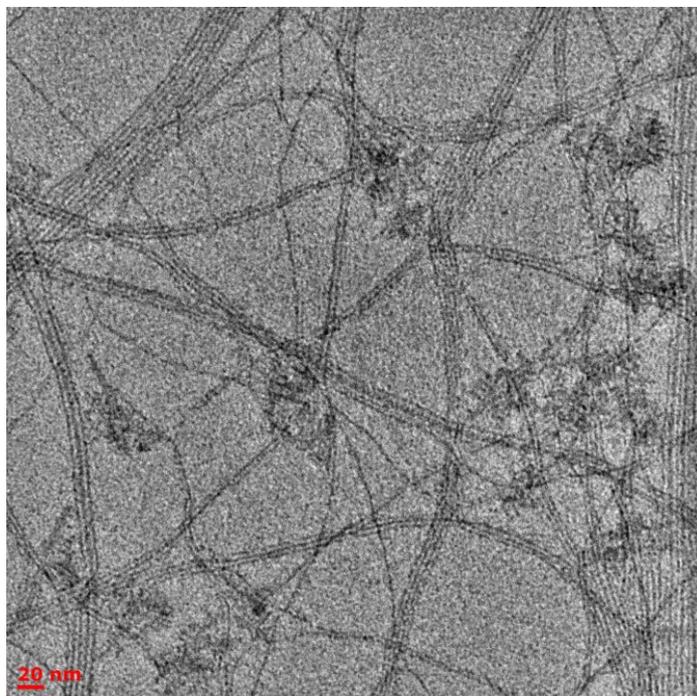


Рисунок 30. Снимок ПЭМ НС ZnSe с поглощением 323 нм.

Для популяции 4 МС интенсивности поглощения экситонного перехода тяжелых дырок при 347 нм увеличивались с ростом температуры и времени. При этом получают

сравнительно небольшие нанопластины, о чем свидетельствует быстрое зародышеобразование в том числе, долгое время синтеза не приводило к высокому выходу продукта, однако при этом возрастала вероятность разрастания наноструктур в наноленты следующей толщины [5]. С другой стороны, имеется ограничение в виде температуры кипения октиламина в 179 °С. Таким образом оптимальным временем роста можно считать 180 минут.

В результате изучения характера роста нанопластинок ZnSe при различных условиях мы пришли к выводу, что оптимальными условиями для роста популяции 2.5 МС является температура 120 °С, а для популяции 4 МС 170 °С.

### 3.1.2. Особенности роста нанопластинок ZnSe 2.5 МС

Рассмотрим более подробно процесс роста нанопластинок на примере получения ZnSe 2.5 МС при 120 °С. На первом этапе синтеза тщательно измельченный элементарный селен помещали в колбу с октиламином и олеиламином, затем при перемешивании 200-300 об/мин смесь нагревали до 100 °С и выдерживали в течение 30 минут с целью дегазации растворителей. В конце данного этапа небольшая часть селена уже будет восстановлена, однако, для повышения скорости реакции и увеличения количества прекурсора селена в системе, при достижении температуры синтеза (используется только для получения популяции ZnSe 2.5 МС), скорость вращения якоря увеличивали до 1500 об/мин для создания плотного потока взвеси селена, и смесь выдерживали еще в течение 30 минут до получения темно-красного раствора, как показано на рисунке 31.

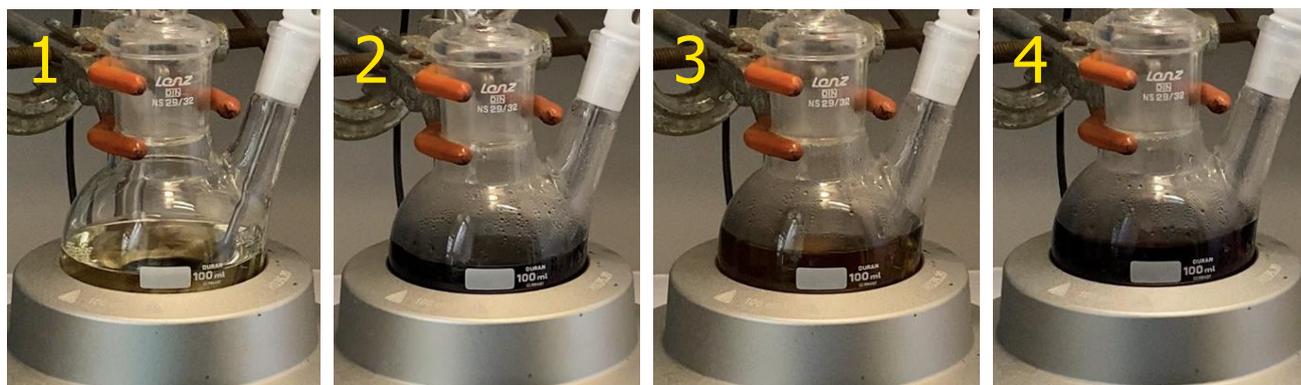
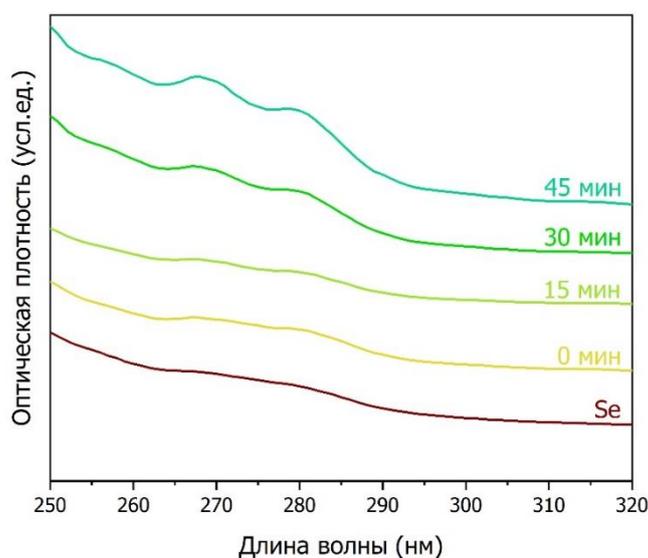


Рисунок 31. Фото реакционной смеси 1) селен в смеси аминов до нагрева, 2) восстановленный селен в среде аминов, 3) инжектирование олеата цинка, 4) смесь через 45 минут после добавления прекурсора цинка.

Следующим шагом в колбу вводили суспензию олеата цинка, при этом наблюдается изменение окраски в сторону более светлого оттенка, по прошествии 30 минут окраска возвращается к прежней интенсивности (рис. 31). Мы предполагаем, что в данном случае формируется массив мономеров в ламеллярной системе, который затем дает старт росту двумерным наноструктурам, при этом мы можем увидеть на спектре поглощения две области на 280 и 269 нм (рис. 32). При этом выделение наноструктур стандартными методами не приводит к результату, также необходимо добавить, что даже при присутствии упомянутого поглощения на конечных этапах получения популяции 2.5 МС или 4 МС, после очистки центрифугированием будут присутствовать только переходы, соответствующие экситонам индивидуальных популяций. Это говорит о том, что наноструктурам магического размера в данном случае соответствует поглощение 280 нм, а не 293 нм, что дает косвенные сведения о существовании отдельной индивидуальной популяции, и данная область поглощения не указывает на формирование мезофазы.



*Рисунок 32. Спектры оптического поглощения растворенного в аминах селена, а также спектры раствора после инъектирования прекурсора цинка с 0 до 45 минут синтеза на примере синтеза при 120 °С.*

Примерно через 45-60 минут после добавления олеата цинка в систему для ускорения процесса нуклеации температуру повышали до 130-135 °С. Как было показано ранее на температурной зависимости роста популяций, повышение до такой температуры может привести к образованию популяции 347 нм, однако, исследование проводилось в течение 180 минут, из которых в первые 90 наблюдался рост только одной популяции (рис. 33). Мы используем кратковременное повышение температуры в

течение 10-40 минут, что позволяет нам управлять кинетикой роста популяции 293 нм и добиваться ускорения времени нуклеации, исключая рост не целевых популяций. Тем не менее, экспериментально установлено, что при повышении температуры роста до 140 °С и выше даже кратковременно, образуются популяции следующей толщины, и даже при снижении температуры синтеза до 100-110 °С процесс необратим. Несмотря на ранее выявленную оптимальную температуру роста индивидуальной популяции 293 нм, такие манипуляции с изменением температуры внутри одного синтеза становятся необходимыми при масштабировании синтеза в 3 и 5 раз от исходного, а именно с изменением объема реакционной колбы с 25 мл на 100 мл. Это связано прежде всего с тем, что скорее всего увеличивается время до момента нуклеации при неизменной температуре, так как в течение исследуемого времени с момента инжектирования олеата цинка кристаллизации не происходило. Тем не менее данная методика с плавающей температурой решает описанную проблему, позволяя компенсировать длительность синтеза количеством получаемых нанопластинок.

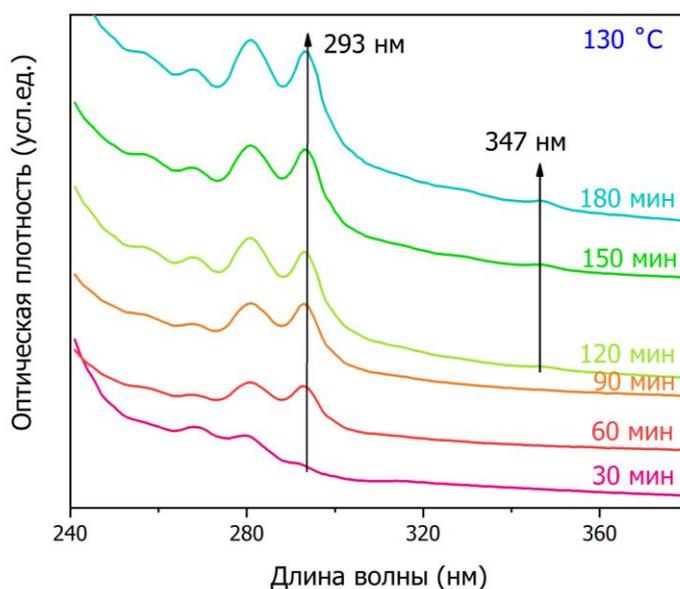


Рисунок 33. Спектры оптического поглощения раствора с растущими нанопластинками ZnSe при 130 °С.

Как только наблюдается видимое помутнение реакционной смеси (рис. 34), то есть происходит процесс нуклеации, во избежание последующего роста не целевых популяций, температуру синтеза медленно снижали до 120 °С под действием разницы с комнатной температурой. Плавность уменьшения температуры реакционной смеси регулируется также посредством уменьшения мощности нагрева плитки, оснащенной термопарой.

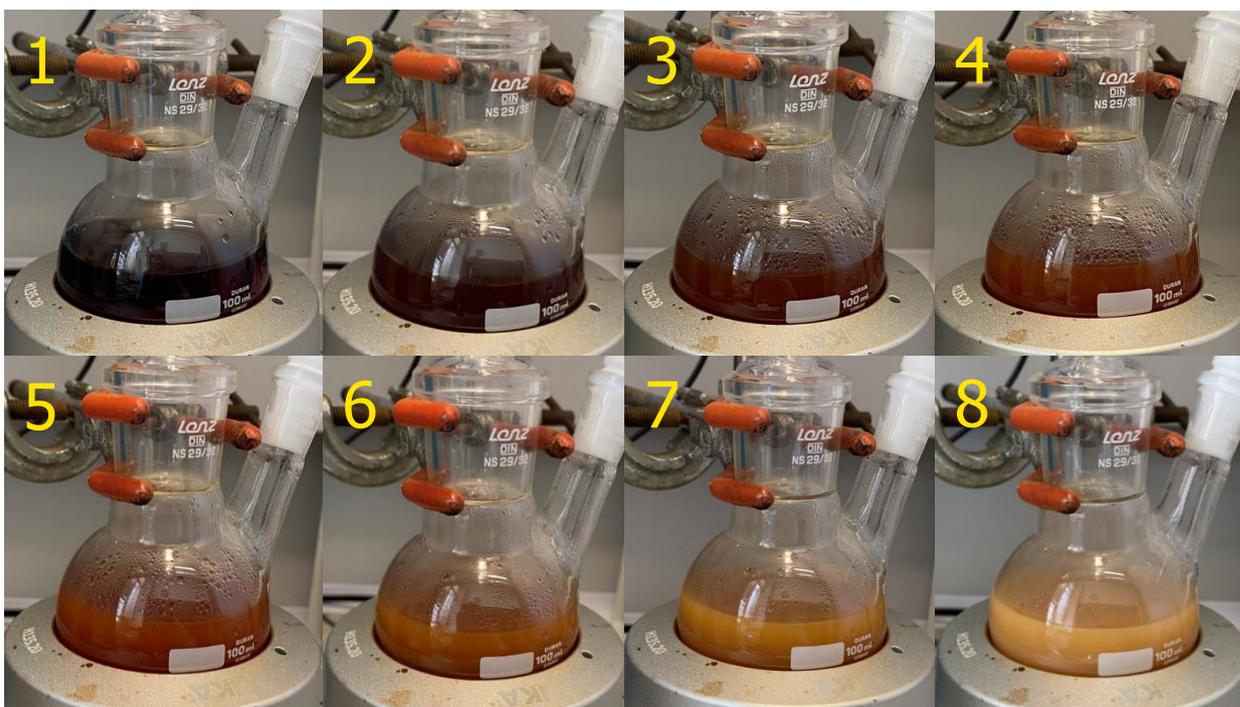


Рисунок 34. Фото реакционной смеси до момента нуклеации (1), и в течение 180 мин (2-8).

Для изучения механизмов роста нанопластинок в первые 5 минут с момента помутнения раствора были взяты пробы раствора и изучены их спектры поглощения. Несмотря на видимый эффект, в первые минуты не наблюдается экситонного поглощения, соответствующего популяции 2.5 МС. Однако, ближе к 5-ой минуте можно наблюдать явное формирование полос поглощения в искомой области спектра (рис. 35).

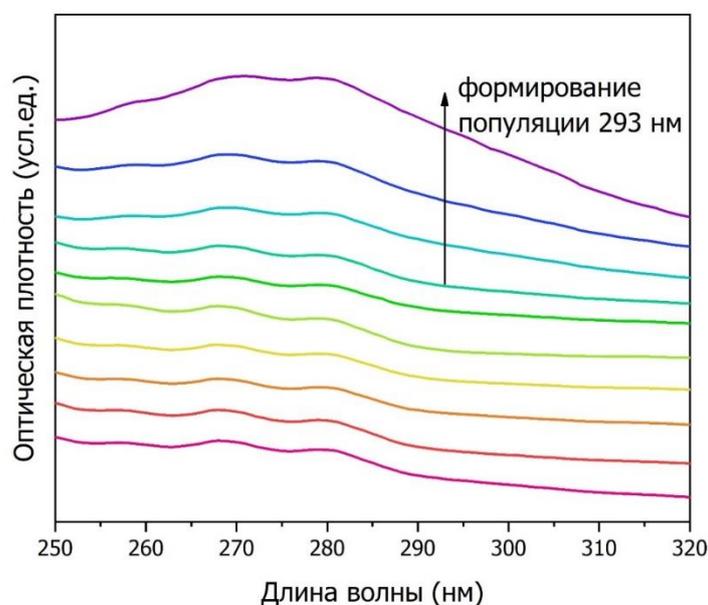
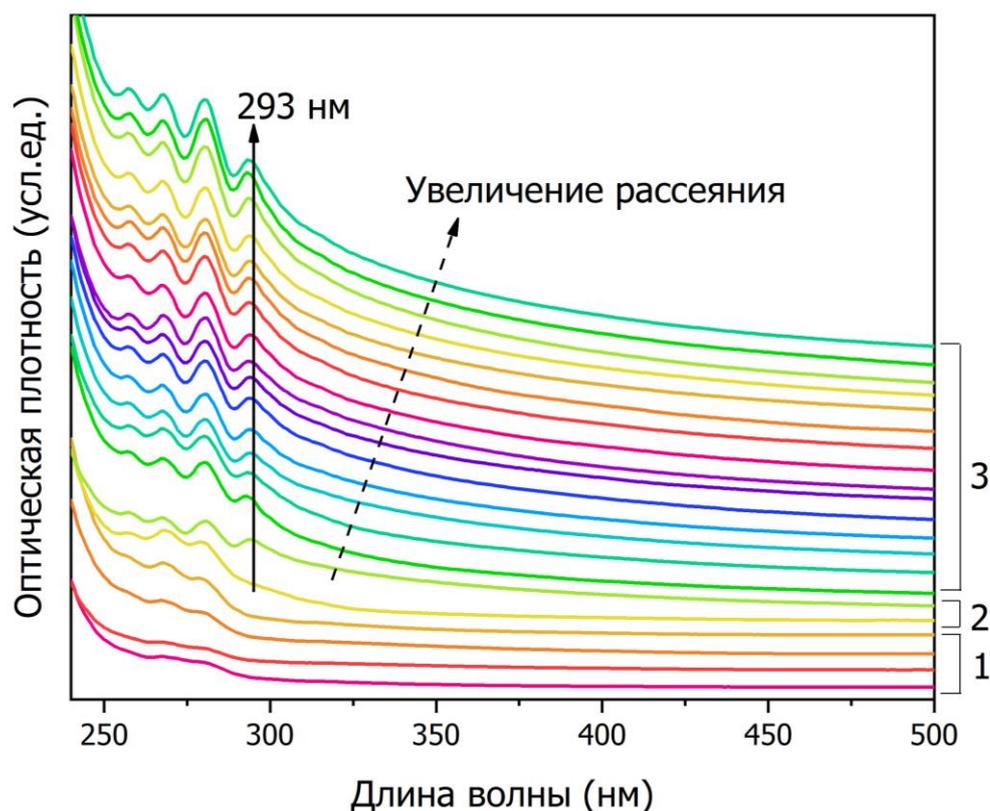


Рисунок 35. Спектры оптического поглощения с момента видимой нуклеации и в течение последующих 5 минут с интервалом в 30 секунд.

К десятой минуте появляется полоса поглощения, соответствующая экситонному переходу тяжелых дырок популяции 2.5 МС, пик которого приходится на  $293 \pm 1$  нм. Далее в течение 240 минут от начала нуклеации мы видим рост нанопластинок (рис. 36). Такая медленная скорость роста связана с относительно низкой температурой протекания реакции и замедленным процессом нуклеации, если сравнивать с синтезом ZnSe 4 МС при  $170^\circ\text{C}$ , где нуклеация идет практически мгновенно.



*Рисунок 36. Оптические спектры поглощения, отражающие кинетику роста на этапах формирования мономеров (1), зародышеобразования (2) и роста популяции ZnSe 2.5 МС при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 5 часов с интервалом в 15 минут.*

По окончании времени роста нанопластинок выключали нагрев, колбу снимали с плитки и постепенно охлаждали при комнатной температуре. Через 10 минут после снятия колбы в реакционную смесь добавляли триоктилфосфин для связывания непрореагировавшего селена (рис. 37). Необходимость данной операции связана с трудностью удаления мелкодисперсного селена из раствора с нанопластинками. Так как фосфиновая группа не связывается с поверхностью наноструктур, что будет рассматриваться более подробно в разделе обсуждения состава поверхности

нанопластинок ZnSe, его введение в систему не оказывает влияние на дальнейшие процессы с материалом после его очистки от постсинтетических продуктов.



Рисунок 37. Фото раствора с нанопластинками после окончания реакции (1), очистка триоктилфосфином (2), очистка центрифугированием (3), раствор нанопластинок ZnSe 2,5 МС в гексане (4).

При охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры раствор из колбы переливали в виалы с равным объемом ацетона, затем очищали центрифугированием на скорости 5000 об/мин в течение 5 минут. Раствор над осадком декантировали, затем процедуру осаждения с ацетоном повторяли еще два раза, следующим этапом осадок редиспергировали в гексане (рис. 37). Индикатором качественной очистки нанопластинок от постсинтетических продуктов является стабильность коллоидного раствора.

### 3.2. Морфология нанопластинок ZnSe

Как показало исследование, температурное различие в формировании нанопластинок популяций ZnSe толщиной 2.5 МС и 4 МС сказывается не только на толщине нанопластинок, что является вполне классическим эффектом для синтеза двумерных наноструктур, но и на их форме. В случае нанопластинок с поглощением 347 нм, мы можем наблюдать вполне типичную прямоугольную форму, характерную как для вюрцита, так и для сфалерита (рис. 38).

Нанопластинки, синтезированные при 170 °С и 190 °С имеют незначительные отличия латеральных размеров (рис. 39), однако их толщина является однородной, что было обеспечено коллоидным методом синтеза. Как можно наблюдать, полученные НС имеют большой разброс по латеральным размерам, это связано прежде всего с тем, что рост НС в ламеллярной системе по базальным плоскостям происходит по классической теории роста наноструктур, то есть не является ограниченным. Однако данный факт не

оказывает влияния на оптические свойства НС, так как в размерных свойствах доминирует только толщина нанопластинки. Кроме того, стоит отметить неравномерность роста по двум кристаллографическим направлениям, НС имеют форму вытянутого прямоугольника благодаря росту вдоль высокоэнергетического направления [0002], отвечающего полярной грани роста.

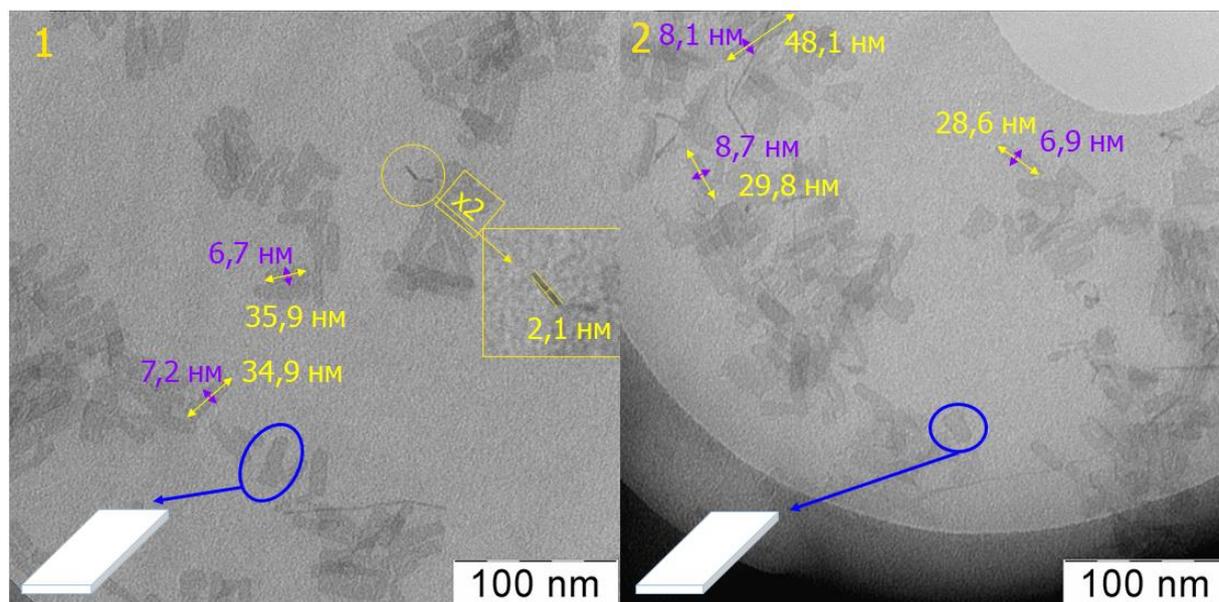


Рисунок 38. Снимки ПЭМ НС ZnSe, синтезированных при 170 °C (1) и 190 °C (2).

При увеличении температуры роста мы можем наблюдать отсылку к тенденции прямоугольников разрастаться в наноленты [5], тем не менее, для данного метода синтеза характерны различия латерального размера НС из одной популяции, и небольшие изменения в средних значениях ширины и длины могут наблюдаться и для одной температуры роста.

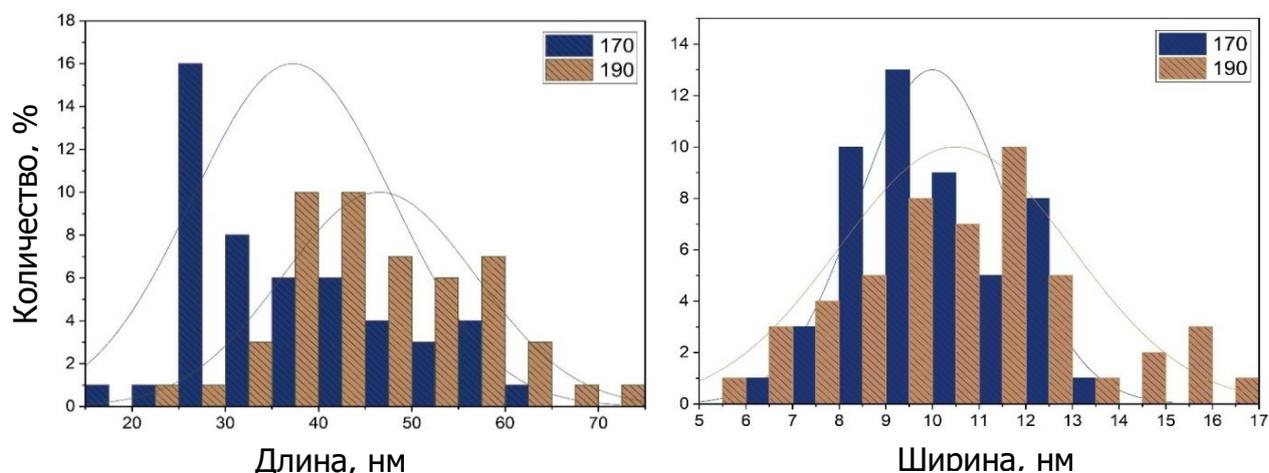


Рисунок 39. Распределение по латеральным размерам нанопластинок ZnSe, синтезированных при 170 °C (слева) и 190 °C (справа).

Небольшие латеральные размеры наноструктур позволяют изредка увидеть одиночно лежащую торцом к пучку электронов наноструктуру, из чего можно сделать вывод о толщине пластинки около 2 нм (рис. 38 1(врезка)). В действительности, из литературных данных мы знаем о толщине в 1.4 нм для данной популяции [56], а видимое в сравнении с этим утолщение на снимке связано с наличием органических лигандов на поверхности, а также мы должны учитывать погрешность измерения с картинки по пикселям для данной степени увеличения. Таким образом можно сделать вывод о том, что небольшое повышение температуры не оказывает существенного влияния на латеральные размеры нанопластинок, а подобное распределение можно наблюдать для двух образцов, синтезированных при одной и той же температуре. Это связано с тем, что метод мягкого темплата фиксирует только толщину нанопластинок. Второй причиной может быть быстрое зародышеобразование, которое для замкнутой системы приводит к росту наноструктур небольших размеров из-за расходования всего прекурсора на зародышеобразование.

Нанопластины ZnSe, синтезированные при 120 °С, имеют треугольную морфологию (рис. 40), характерную для вюрцита [3]. Стоит отметить существенное увеличение латеральных размеров, обусловленных медленной нуклеацией, вследствие чего достаточная доля прекурсоров расходовалась на рост. По снимкам ПЭМ (рис. 40) установлено, что толщина составляет менее 1 нм, а с помощью других методов, что будет обсуждаться в следующих разделах, расчётная толщина составит всего 0.6 нм.

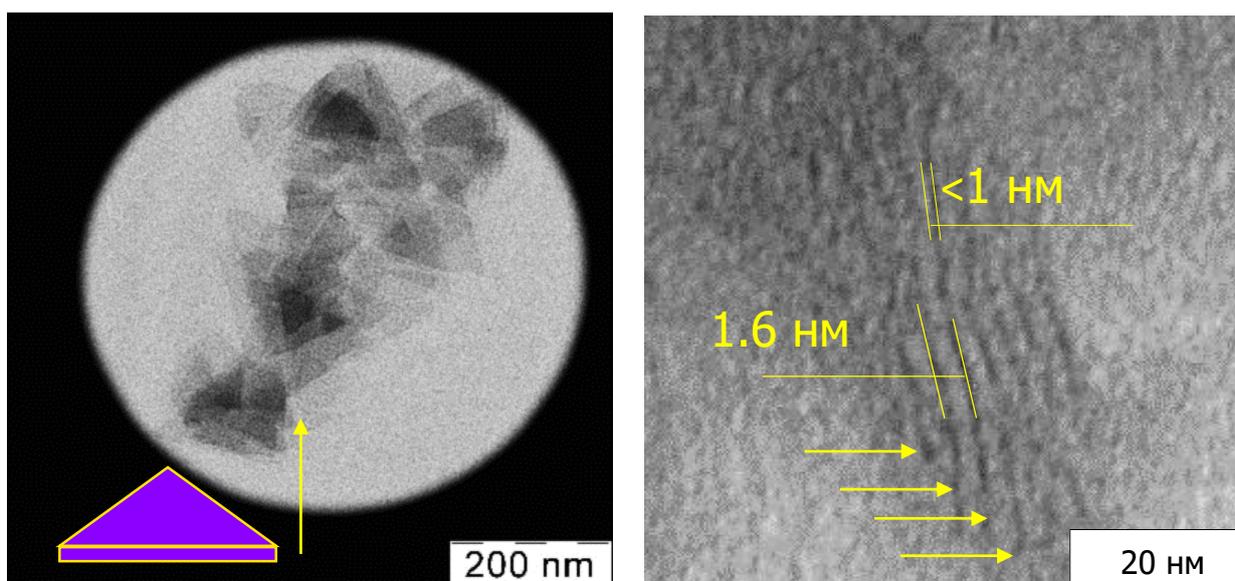


Рисунок 40. Снимки ПЭМ НС ZnSe, синтезированных при 120 °С.

В исследовании не удалось найти ни одного одиночно лежащего треугольника, повернутого торцом под пучок электронов при съемке. Это легко объяснить высоким фактором анизотропии нанопластинки, более того, при высыхании из раствора наноструктуры собираются в стеки (рис. 41), их наличие позволяет нам делать выводы о примерной толщине, а также видеть толщину упаковки с учетом наличия лигандов на поверхности. Эти же стеки мы можем наблюдать при виде «сверху», так как малая толщина приводит к высокой прозрачности нанопластинок для пучка электронов.

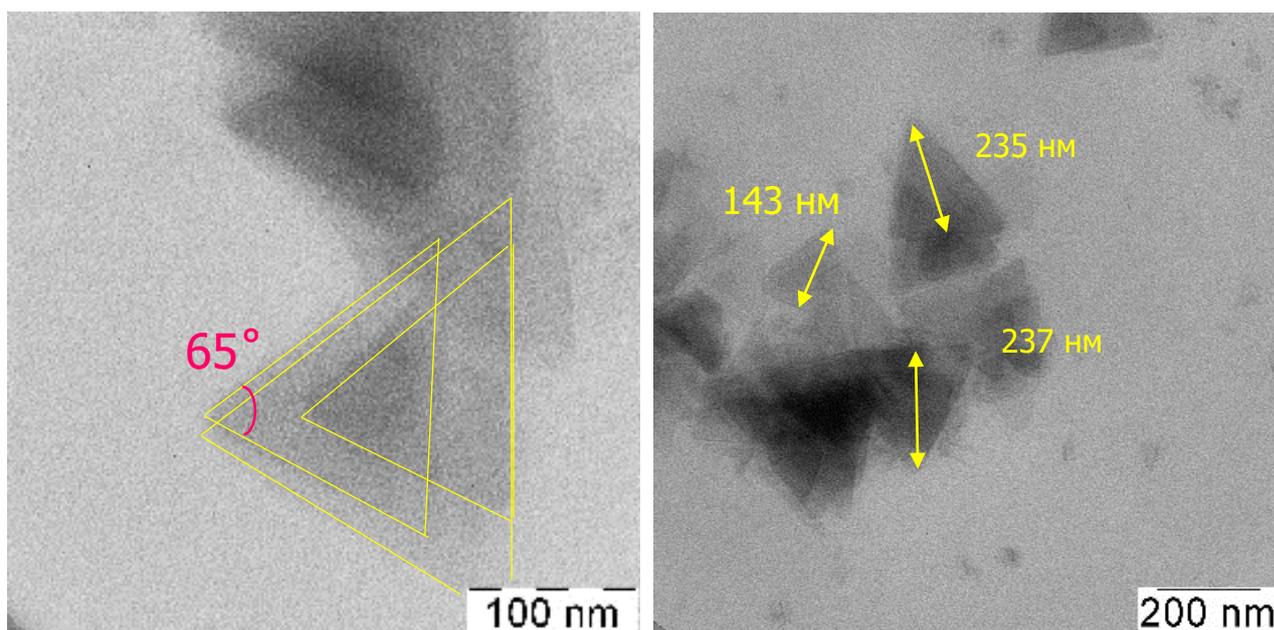
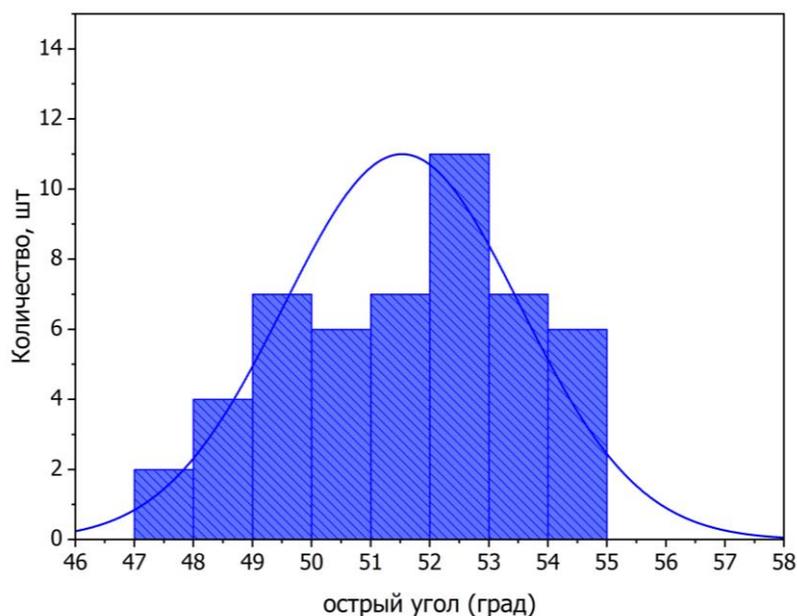


Рисунок 41. Снимки ПЭМ нанопластинок ZnSe, синтезированных при 120 °С.

Снимки ПЭМ демонстрируют, что, нанотреугольники являются равнобедренными, а не равносторонними, повторяющими кристаллическую структуру вюрцита в плоскости  $(11\bar{2}1)$ . Для сравнения синтезированных образцов, мы будем использовать наибольшую высоту треугольника, опущенную на самую короткую сторону. Таким образом, в отличие от прямоугольников ZnSe толщиной 4 МС, для характеристики которых используются ширина и длина нанопластинок, будут рассматриваться только толщина и высота треугольников.

Анализируя снимки ПЭМ популяции 2.5 МС можно заметить, что треугольники имеют выраженное направление роста, приводящее к тому, что один из углов является острым (рис. 42), со значением  $51\pm 3^\circ$ . Достаточное распределение значений острого угла может быть связано с деформацией треугольных НС под пучком электронов, так как их толщина составляет менее 1 нм, а также они стабилизированные органическими лигандами, которые тоже разрушаются под пучком электронов, используемым при

съемке изображений. Следующей причиной может быть непосредственно угол расположения нанотреугольника при высыхании коллоидного раствора к медной сетке при пробоподготовке, так как структуры могут накладываться друг на друга.



*Рисунок 42. Распределение значений острого угла на снимках ПЭМ популяции ZnSe 2,5 МС*

Ранее отмечалось, что распределение наноструктур по латеральному размеру для популяции 4 МС не может быть контролируемым непосредственно во время синтеза, так как процесс нуклеации происходит почти мгновенно. При этом, полученные размеры в разных синтезах сопоставимы между собой, и также близки к получаемыми другими научными группами образцами. Тем не менее, для популяции 2.5 МС относительный контроль латерального размера возможен.

Так как мы имеем дело с медленной нуклеацией и можем устанавливать скорость нагрева до необходимой температуры – перед нами открываются новые возможности синтеза. Для демонстрации влияния скорости нуклеации на латеральные размеры сравним снимки ПЭМ, полученные с образцов, для синтеза которых использовалось разное время выдержки до момента нуклеации (рис. 43 и 44).

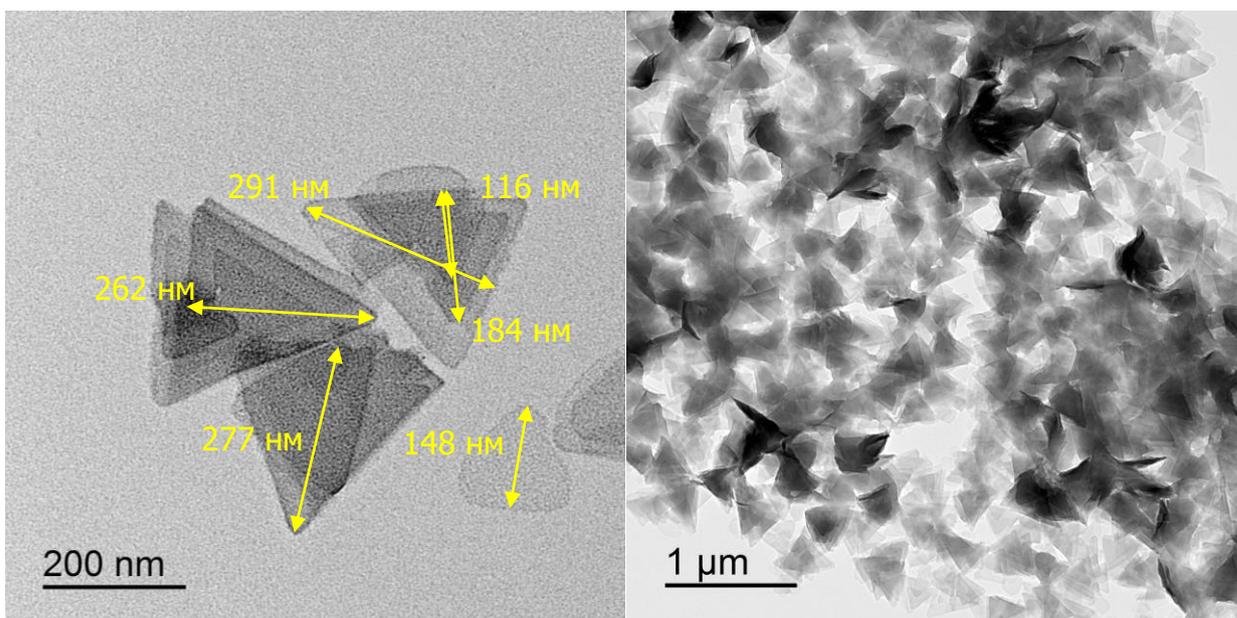


Рисунок 43. Снимки ПЭМ образцов ZnSe, синтезированных при 120 °С с использованием ускорения нуклеации.

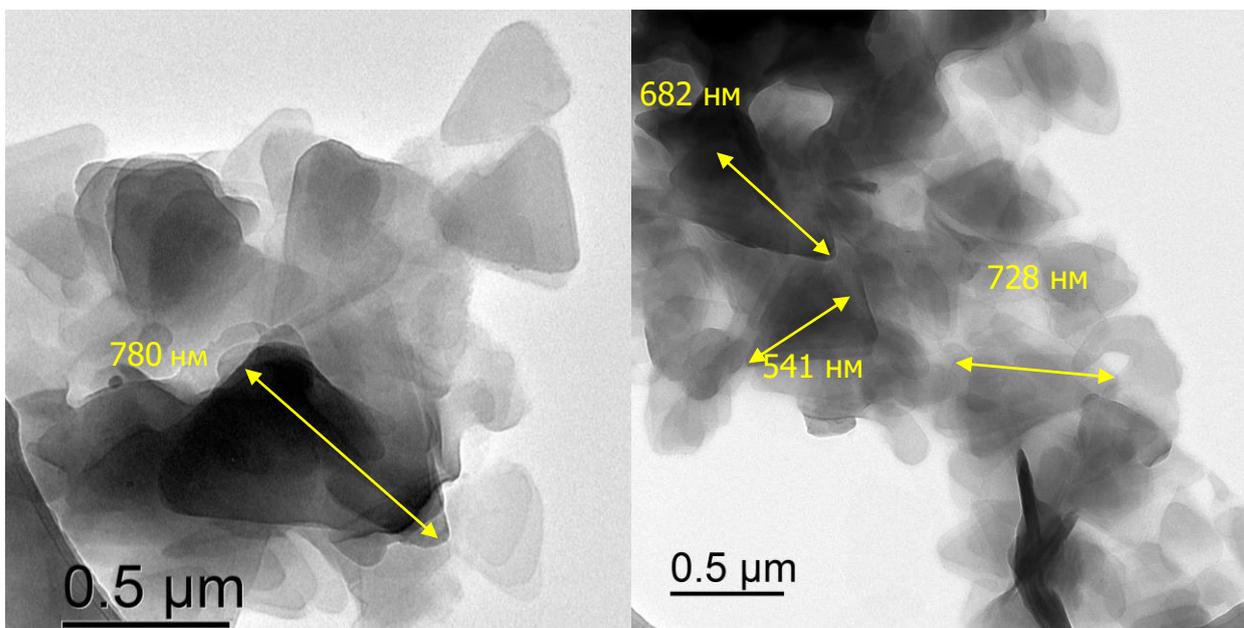


Рисунок 44. Снимки ПЭМ образцов ZnSe, синтезированных при 120 °С с использованием выдержки 20 минут перед нуклеацией.

При детальном рассмотрении можно сказать, что в обоих случаях мы получаем большое распределение наноструктур по латеральному размеру, варьирующиеся в пределах  $\pm 100$  нм в первом случае, и  $\pm 300$  нм во втором случае. Это еще раз напоминает о том, что коллоидный метод синтеза в мягком темплате позволяет контролировать толщину наноструктуры на атомарном уровне, при этом система не имеет строгого ограничения для роста площади наноструктуры. В результате дополнительной 20-ти

минутной выдержки получилась популяция с аналогичной толщиной, но значительно превышающая по площади нанопластины, полученные при стандартной методике.

Подобное этому изменение в латеральных размерах обычно требует дополнительного синтеза, и ранее в литературе не сообщалось о росте наноструктур более половины микрона, так как стандартной методикой получения больших площадей является разрачивание на затравках. Это открывает дополнительные перспективы для модифицированного нами синтеза, так как дополнительное разрачивание возможно приведет к получению наноструктур с толщиной 0.6 нм и латеральным размером более 1 мкм, что объединит наноматериалы и материалы, который человек способен рассмотреть глазом в оптический микроскоп.

Наряду с этим стоит отметить также и то, что повышение фактора анизотропии для 2D материала позволяет заметно улучшить целевые характеристики, а также в перспективе расширить область применения.

### 3.3. Кристаллическая структура

В данной работе кристаллическая структура полученных материалов была исследована с помощью анализа рентгеновской и электронной дифракций. По результатам проведенных исследований для всех образцов была подтверждена их кристалличность. Для популяции НС с толщиной 4 МС в дифрактограмме идентифицируются следующие отражения (рис. 45):  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(10\bar{1}3)$ ,  $(20\bar{2}0)$ . Таким образом, может быть сделан вывод о структурном типе вюрцита. Изменение положений рефлексов относительно трехмерного кристалла может быть обусловлено влиянием лиганда на поверхность. Кристаллическая решетка в данном случае легко деформируется за счет малой толщины структуры. Следующим отличием от трехмерного кристалла является изменение интенсивностей рефлексов, например, более интенсивный рефлекс  $(0002)$ . Наше пристальное внимание именно к этому направлению связано с фактом того, что в имеющихся литературных данных неоднократно заявлено о преимущественном росте наноструктур именно в указанном направлении, как и происходит в случае ZnSe 4 МС, где параметр решетки практически совпадает с трехмерным кристаллом. Второй, отличающийся по интенсивности, рефлекс  $(11\bar{2}0)$  напротив, менее интенсивный. Этот факт может указывать на то, что именно плоскость  $(11\bar{2}0)$  является базальной для данной НС.

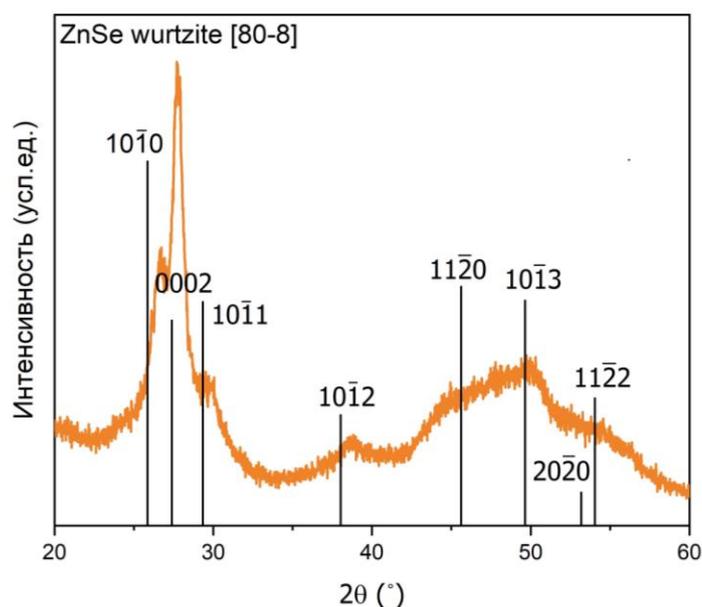


Рисунок 45. Дифрактограмма ZnSe с толщиной 4 МС.

Нельзя не заметить, что кроме сдвинутых вправо рефлексов, соответствующих карточке библиотеки JCPDS ZnSe wurtzite [80-8], на дифрактограмме популяции 293 нм (рис. 46) находятся и некоторые другие, не относящиеся напрямую к кристаллическим фазам селенида цинка. Это выраженные периодические отражения, проявляющиеся до 16-го порядкового номера, указывающие на образование сверхрешетки для популяции 2.5 МС, так как для них наиболее характерна упаковка в стеки. Между 5 и 8 отражением наблюдается наличие постсинтетических органических комплексов цинка, являющихся частью используемой ламеллярной системы.

При этом рефлексy, соответствующие вюрциту, сильнее сдвинуты вправо относительно карточки по сравнению с популяцией 4 МС. Это связано с тем, что для более тонкой популяции влияние поверхности усиливается, поэтому сжимающая деформация функциональной группы приводит к еще большему искажению кристаллической структуры. Несмотря на то, что некоторые рефлексy совпадают с отражениями упаковки, можно различить их двойниковый характер, указывающий на наличие обоих типов рефлексy. Далее мы убедимся, что для отражений от стеков существует точный период, полностью совпадающий с рефлексами дифрактограммы. Отметим узкость отражений (1010) и (0002), подчеркивающие 2D характер полученных наноструктур.

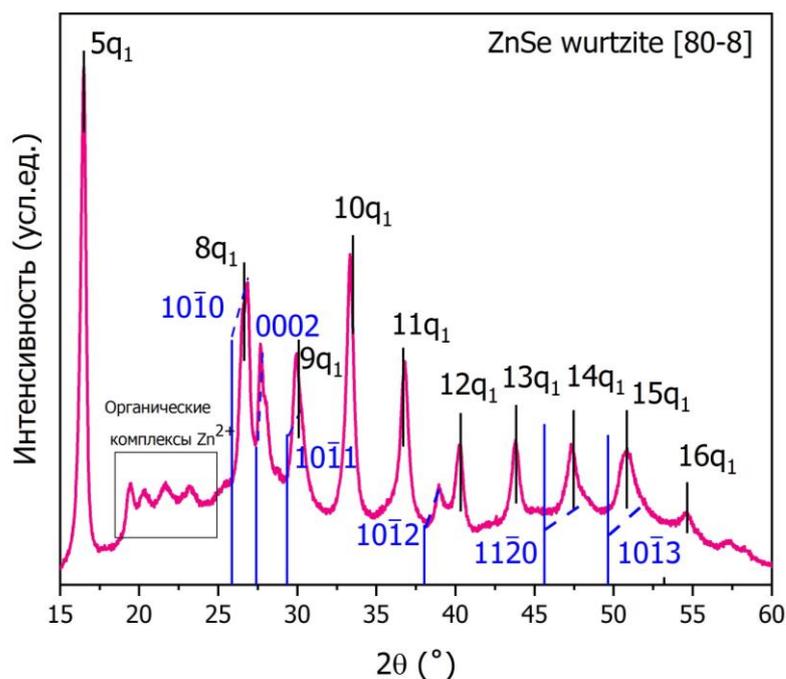


Рисунок 46. Дифрактограмма ZnSe с толщиной 2.5 МС.

Помимо сходства в дифрактограммах, существует и значительное отличие – разные интенсивности рефлексов, особенно  $(10\bar{1}0)$  и  $(0002)$ , что явно указывает на разные базальные плоскости нанопластинок. Из литературных данных известно, что популяция 4 МС имеет нейтральную поверхность, состоящую как из атомов селена, так и из атомов цинка [56]. Толщина 4 МС соответствует восьми слоям плоскостей  $(11\bar{2}0)$  и равна около 1.4 нм, а длина лиганда, в данном случае мы говорим про олеиламин, так как октиламин короче, составляет 1.5-1.8 нм [58].

В определении роста треугольной наноструктуры существует ряд проблем. Во-первых, в отличие от прямоугольных наноструктур, где как правило берут самую легко растущую в данных условиях ось за направление  $[0002]$  вдоль длинны прямоугольной пластинки, мы не можем указать её, так как треугольная нанопластинка более симметрична и не содержит преимущественно одного направления роста. Во-вторых, на дифрактограмме существует ряд периодических отражений, которые способны внести свой вклад в интенсивность рефлексов (рис. 46).

Тем не менее, близкая по соответствию к трехмерному кристаллу интенсивность рефлекса  $(0002)$  указывает на то, что рост нанопластинок в случае более тонкой популяции не осуществляется непосредственно в направлении  $[0002]$ . В дополнении к этому, также не наблюдается существенного изменения интенсивности какого-либо

одного рефлекса, и мы видим несоответствие интенсивности практически всех наблюдаемых рефлексов: более интенсивные (0002) и  $(10\bar{1}1)$ , менее интенсивные  $(11\bar{2}0)$  и  $(10\bar{1}3)$ . Изменение интенсивностей более двух рефлексов относительно трехмерного кристалла не типично для прямоугольных НС, однако, по-видимому, иллюстрирует треугольную форму базальной плоскости, видимую на ПЭМ.

Поэтому в выборе кристаллографического направления мы основываемся не только на дифрактограмме, но и на информации, полученной в ходе ряда обменов лигандов, указывающих на полярную базальную плоскость. Размышляя о полярных плоскостях, нельзя не принять во внимание плоскость [0001], однако, направление роста вдоль нее является самым высоко энергетическим, и при этом ее форма является шестиугольником, из которого могут расти только равносторонние треугольники, не наблюдающиеся на полученных снимках ПЭМ.

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод о том, что базальная плоскость НС не может соответствовать плоскости [0001]. Таким образом мы предполагаем базальную плоскость НС как  $(11\bar{2}1)$  (рис. 47), представляющую собой треугольник с острым углом в  $54^\circ$ . В доказательства описанной гипотезы были проведены дополнительные исследования, позволяющие в совокупности сформулировать четкий ответ, например, малоугловая рентгеновская дифракция, электронная дифракция и изучение характера обмена лигандов (будет рассмотрена позднее).

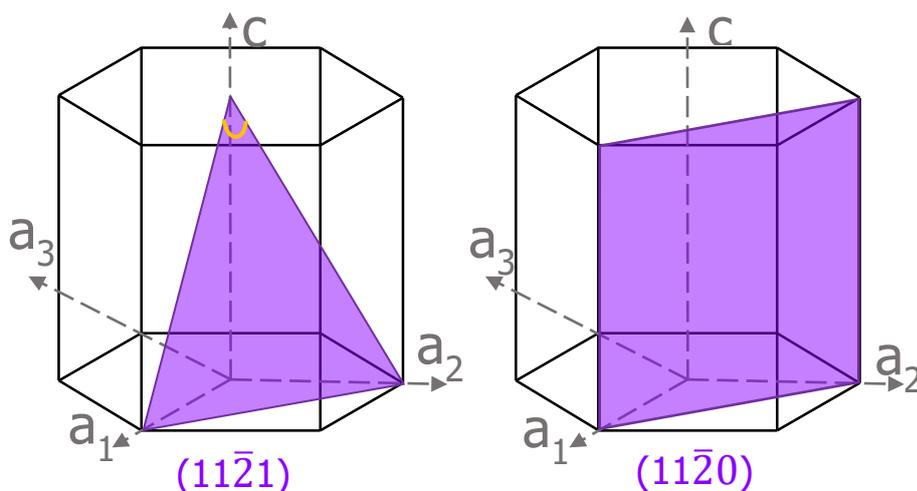
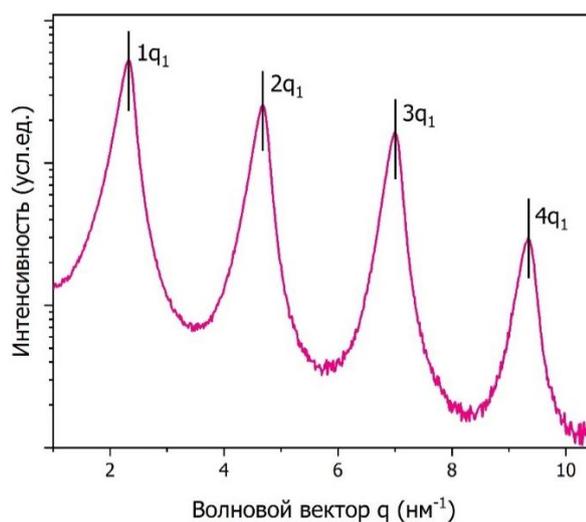


Рисунок 47. Схема базальных плоскостей роста полученных НС ZnSe: 2.5 МС (слева) и 4 МС (справа).

Таким образом, следующим шагом в изучении исследуемого образца был использован метод малоугловой рентгеновской дифракции, который демонстрирует начало периодических отражений, наблюдаемых нами ранее. Дифрактограмма была получена в диапазоне углов  $2-20\ 2\theta^\circ$ , затем на ее основе получили зависимости интенсивности сигнала от волнового вектора (рис. 48).



*Рисунок 48. Периодические отражения в зависимости интенсивности от волнового вектора в картине малоугловой дифракции ZnSe с толщиной 2,5 МС.*

Полученная зависимость представляет собой 4 отражения в исследуемом диапазоне, причем зависимость длины волнового вектора от порядкового номера отражения является линейной зависимостью (рис. 49), позволяющей установить период упаковки как 2.7 нм. Упомянутая величина представляет собой слои полупроводника, разделенные органическим лигандом, в данном случае на поверхности НС находятся олеиламина и октиламин. Сравнительно небольшое расстояние между нанопластинками полупроводника обусловлено конформационной свободой для цепи с цис-связью в случае олеиламина, уменьшающая длину молекулы на 0.6 нм вдоль направления к соседней нанопластинке. Таким образом, выступающая в роли ламеллярной системы при синтезе, а затем выполняющая функцию нативных лигандов смесь олеиламина и октиламина образуют плотную упаковку из двух слоев лигандов, при этом около 0.9 нм отводится на насыщенную цепь октиламина, около 1.2 нм на уменьшенную по длине цепь олеиламина, и остается примерно 0,6 нм селенида цинка, что соответствует толщине 2.5 МС вюрцита в направлении  $(11\bar{2}1)$ . Рассчитанный нами период подтверждается снимками ПЭМ, на которых присутствуют взаимно ориентированные НС (рис. 49).

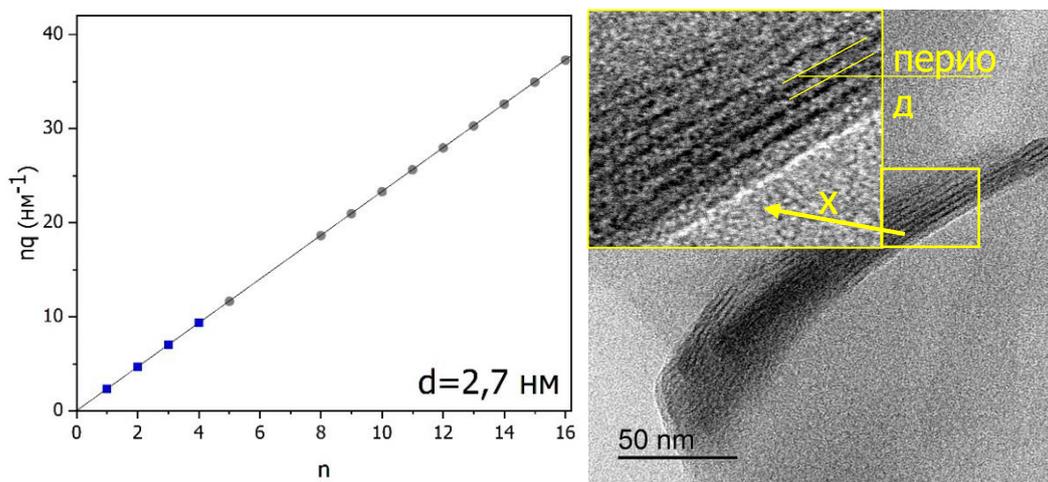


Рисунок 49. Зависимость длины волнового вектора от порядкового номера отражения (слева) и снимок ПЭМ популяции ZnSe с толщиной 2.5 МС (справа).

Принимая во внимание наличие не относящихся к кристаллической фазы вюрцита на дифрактограмме, мы продлили зависимость положений рефлексов, соответствующих сверхрешетке, образующийся на основе стеков, и их положения совпали с наблюдаемыми нами на протяжении всей дифрактограммы (рис. 46 и 49).

На основе полученных данных нами была предложена схема кристаллографических ориентаций для обеих популяций (рис. 50), отображающая ограничение толщины нанопластины в 8 и 5 атомарных слоев, соответствующая 2.5 МС и 4 МС. Рост НС осуществлялся по двум другим направлениям, что характерно для анизотропных наноструктур с двумерной морфологией.

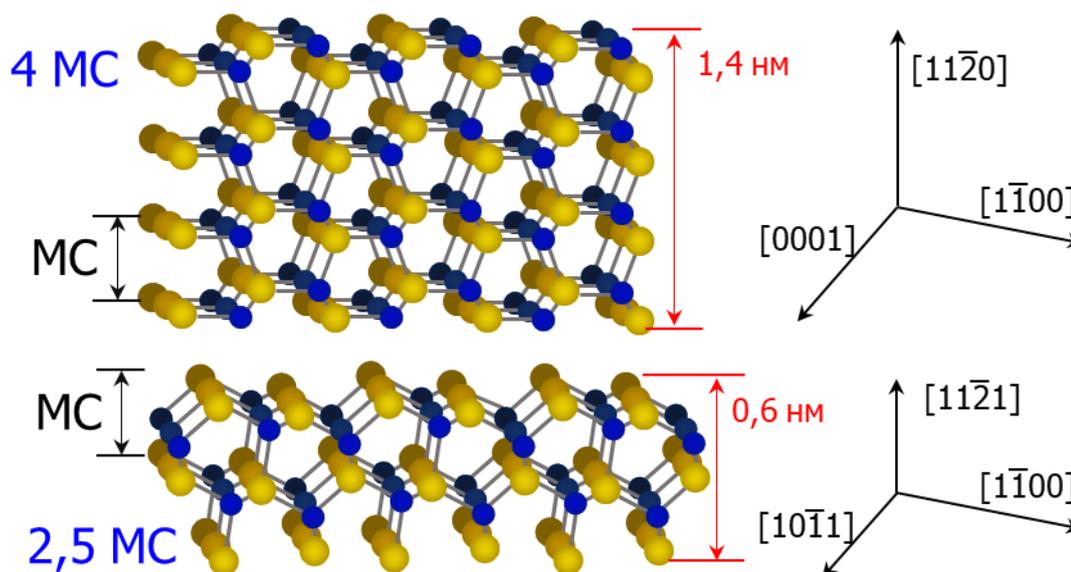


Рисунок 50. Схематическое изображение предполагаемых кристаллографических ориентаций ZnSe 2.5 МС и 4 МС.

Узкие рефлексы ( $10\bar{1}0$ ) и (0002) на дифрактограммах популяций 2.5 МС и 4 МС позволили установить параметры элементарной ячейки (таблица 3). Полученные данные указывают на сжимающие воздействие нативных лигандов на кристаллическую решетку НС, если их сравнить с трехмерным вюрцитом ZnSe (библиотека JCPDS карт. 80-8). Причем влияние лигандов наиболее выражено на более тонкой популяции в связи в полярной базальной плоскости.

Таблица 3. Рассчитанные по дифрактограммам параметры элементарной ячейки НС ZnSe и трехмерного вюрцита.

	a	c
3D ZnSe вюрцит (80-8)	3.974	6.506
ZnSe 4 МС	3.3(39)	6.4(27)
ZnSe 2,5 МС	3.3(23)	6.3(82)

Анализ методом рентгеновской дифракции был проведен также и для образцов, синтезированных на основе популяции ZnSe 2.5 МС, а именно, для образца ZnSe/Zn, полученного путем обмена нативных лигандов на катион цинка, и образца ZnSe/ZnS, являющегося гетероструктурой, синтезированной аналогичным способом (рис. 51). Было установлено, что НС сохраняют свою кристаллическую структуру, и кроме того, положения всех рефлексов сдвигаются к значениям трехмерного кристалла, что указывает на ослабление механических напряжений на поверхности НС в результате замены амино-группы на атом цинка.

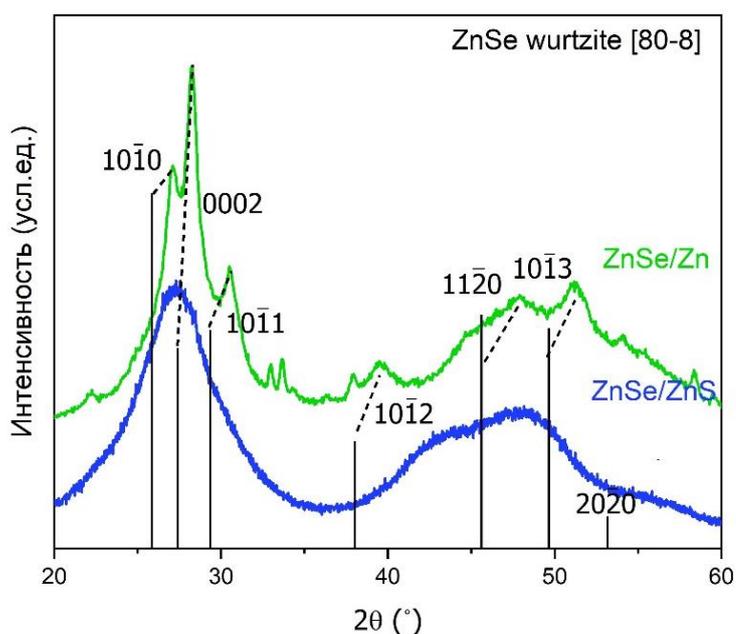


Рисунок 51. Дифрактограммы ZnSe/Zn и ZnSe/ZnS.

С помощью метода малоугловой рентгеновской дифракции были установлены значения периода упаковки нанопластинок (рис. 52). Для образца, стабилизированного хлоридом цинка, период составил  $3 \pm 0.2$  нм. По сравнению с исходным образцом, мы видим увеличение  $\approx 0.3$  нм, что можно сопоставить с утолщением НС на один монослой. Причем, не происходит ожидаемого значительного уменьшения вследствие замены нативных лигандов, содержащих длинные углеродные цепи, так как амины не уходят из системы, а крепятся водородной связью к хлору.

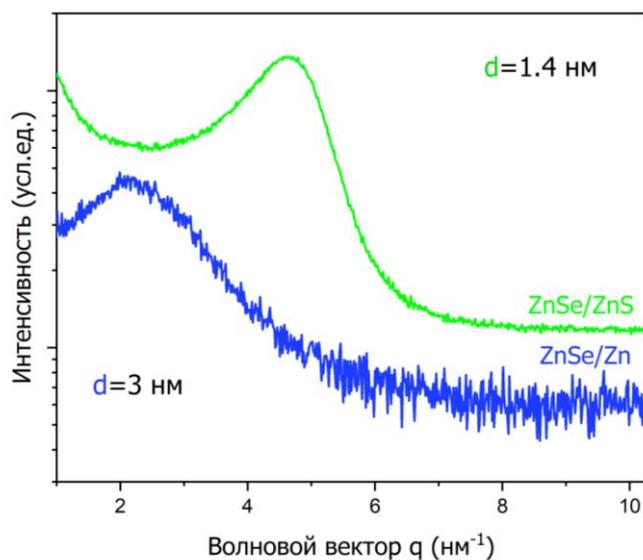


Рисунок 52. Периодические отражения в зависимости интенсивности от волнового вектора в картине малоугловой дифракции ZnSe/Zn и ZnSe/ZnS.

Период упаковки для гетероструктуры ZnSe/ZnS составил  $1.4 \pm 0.1$  нм, его уменьшение в сравнении с предшествующими образцами связано с отсутствием органических лигандов на поверхности НС. Предполагаемая толщина гетероструктуры складывается из 5 слоев атомов исходной наноструктуры, затем каждая базальная плоскость покрывается последовательно атомами цинк-сера-цинк, что приводит в общей сложности к толщине 5.5 МС. Полученный нами период соответствует указанной толщине.

Исследуемые в данном разделе образцы были исследованы методом электронной дифракции, благодаря чему был подтвержден кристаллический характер НС ZnSe 2.5 МС и 4 МС. Аналогично анализу методом рентгеновской дифракции, была определена структура вюрцита для всех образцов.

На дифракционной картине популяции ZnSe 4 МС в области исследования наблюдаются кольца, соответствующие гексагональному упорядочению (рис. 53), а

именно  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$ ,  $(11\bar{2}0)$ . Стоит отметить особенно ярко выраженную плоскость, соответствующую  $(0002)$ , еще раз подтверждающую направление роста НС.

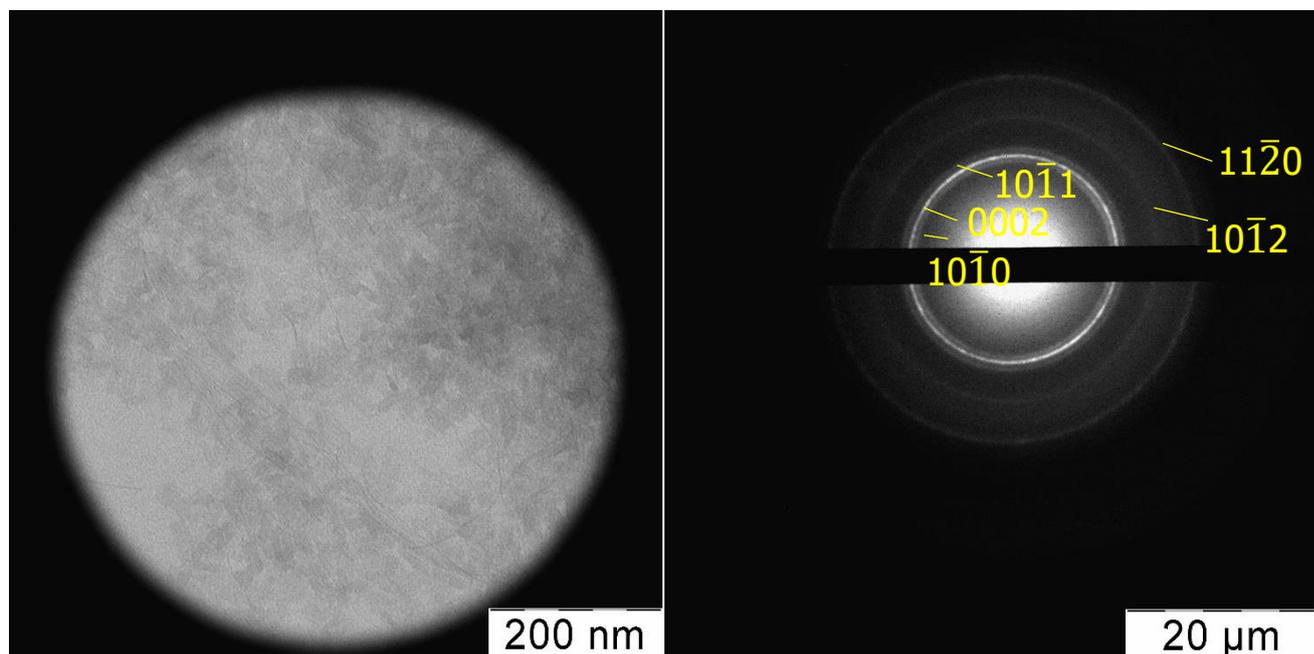


Рисунок 53. Снимок ПЭМ НС ZnSe 4 МС (слева) и соответствующая ему дифракционная картина.

В связи с малой толщиной популяции 2.5 МС, составляющей всего 0.6 нм, полученная с одной НС дифракционная картина не демонстрирует её кристалличность (рис. 54), так как мы не только не видим соответствующие структуре точки, но и кольца становятся малоинтенсивными и размытыми, что более характерно для аморфных наноструктур.

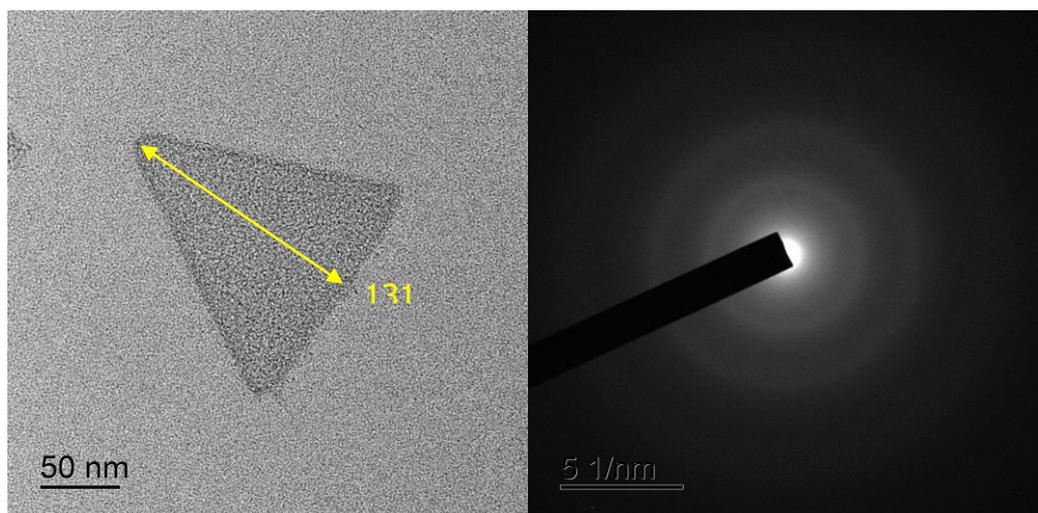


Рисунок 54. Снимок ПЭМ одной НС ZnSe 2.5 МС (слева) и соответствующая ему дифракционная картина.

В связи с этим была выполнена электронная дифракция с фрагмента, содержащего большое количество структур (рис. 55). Это установило факт кристалличности тонкой популяции. В отличие популяции 4 МС, на картине дифракции не наблюдается ярко выраженного отражения (0002), что совпадает с проведенными ранее исследованиями. Еще более заметным отличием можно назвать появление дополнительных колец, видимых наряду с принадлежащими вюрциту. Данный факт дает понимание того, что образующие в ламеллярной системе НС 2.5 МС образуют сверхрешетку, которая оказывает влияние не только на полученную информацию анализа малоугловой рентгеновской дифракции, но и на картины электронной дифракции с соответствующими отражениями.

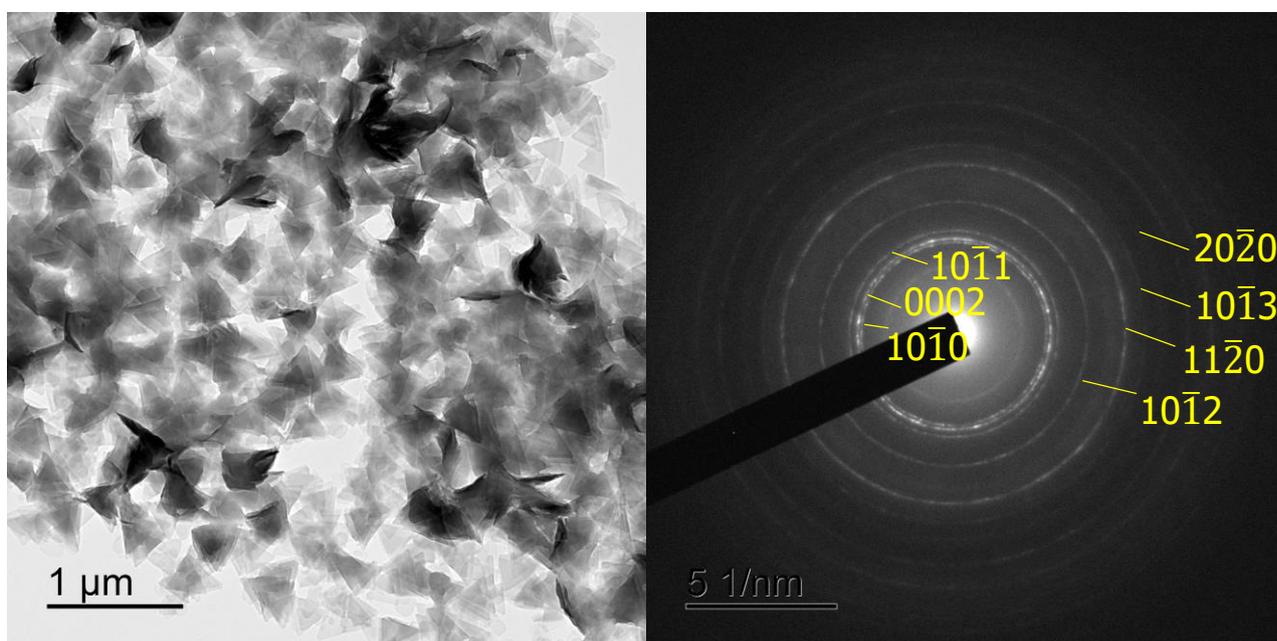


Рисунок 55. Снимок ПЭМ ZnSe 2.5 МС (слева) и соответствующая ему дифракционная картина.

Как правило, проблема получения дифракционной картины с единичной НС толщиной менее 1 нм является инструментальной проблемой, в ином случае мы бы не наблюдали типичную для кристаллических структур дифракционную картину с ансамбля НС. Поэтому дальнейшее исследование было проведено на более толстых НС, например, ZnSe 3.5 МС (рис. 56) и ZnSe/ZnS (рис. 57).

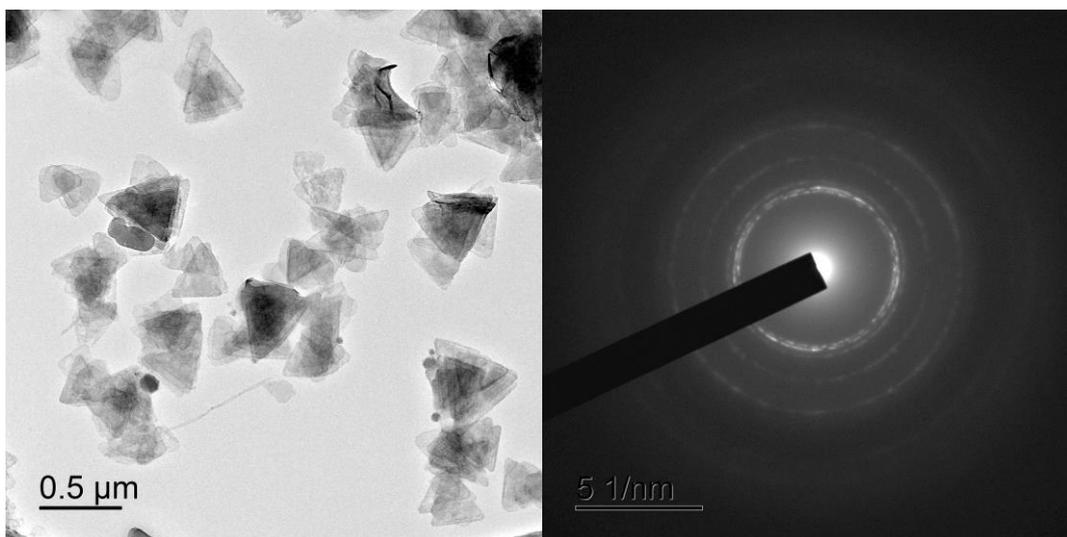


Рисунок 56. Снимок ПЭМ ZnSe 3.5 нс (слева) и соответствующая ему дифракционная картина.

На рисунке 56 представлена дифрактограмма с нескольких десятков НС, так как единичные НС по-прежнему являются слишком тонкими для исследования. При этом полученная дифракционная картина уже не имеет никаких отражений, кроме соответствующих вюрциту, что подтверждает наше предположение о том, что появление дополнительных видимых колец является следствием образование сверхрешетки на основе селенида цинка с кристаллической структурой вюрцита.

Лишь при дальнейшем утолщении НС до ZnSe/ZnS удалось получить дифракционную картину, с помощью которой можно предположить базальную плоскость НС (рис. 57).

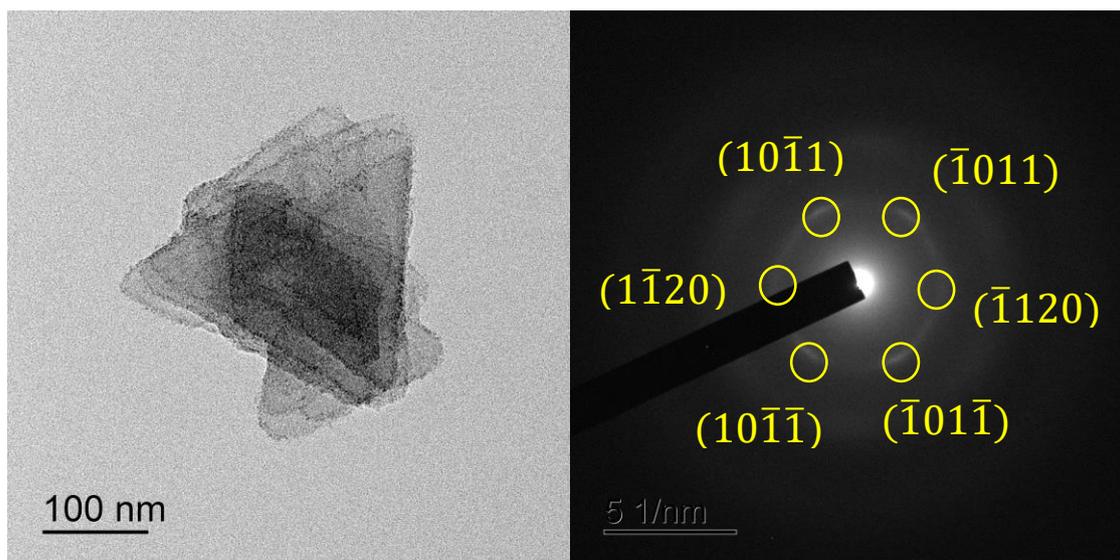


Рисунок 57. Снимок ПЭМ ZnSe/ZnS (слева) и соответствующая ему дифракционная картина.

Так как треугольные НС сложились с стек с небольшим сдвигом относительно друг друга можно наблюдать немного размытую точечную дифракционную картину, соответствующую базальной плоскости  $(11\bar{2}1)$ .

Резюмируя полученные данные, в рамках данной работы были синтезированы две популяции: толщиной 2.5 МС (0.6 нм) с полярной базальной плоскостью  $(11\bar{2}1)$ , с двумя симметричными направлениями роста, а также толщиной 4 МС (1.4 нм), с неполярной базальной плоскостью и преимущественным ростом вдоль направления  $(0002)$ . Была подтверждена кристаллическая фаза искаженного вюрцита для всех образцов, а также обнаружено уменьшение механической деформации кристалла при обмене нативных лигандов, вследствие замены сжимающую кристаллическую решетку аминогруппу на лиганды, не содержащие органические функциональные группы.

#### 3.4. Состав нанопластинок и их поверхности

Для определения состава нанопластинок ZnSe и их поверхности использовался комплекс методов. Необходимость такого исследования связана прежде всего с отсутствием информации в литературе для популяции с толщиной, соответствующей экситонному поглощению 293 нм, в то время как состав и поверхность для популяции 347 нм достаточно хорошо изучены и в данной работе лишь изредка используются в качестве сравнения. Известно, что толщина популяции 347 нм составляет 1.4 нм или же 4 МС, причем базальные плоскости нанопластины являются смешанными или нейтральными, то есть на поверхности располагаются как атомы цинка, так и атомы селена [5,56].

**Популяция ZnSe 25 МС.** Данные рентгенофлуоресцентного анализа представлены в виде спектров, показывающих наличие химических элементов в образце, а также же фоновых: аргона, присутствующего в воздухе, циркония и олова, входящими в состав прибора (рис. 58). Таким образом мы будем ориентироваться на первые положения Ka для элементов, так как далее прослеживаются дублеты по энергиям.

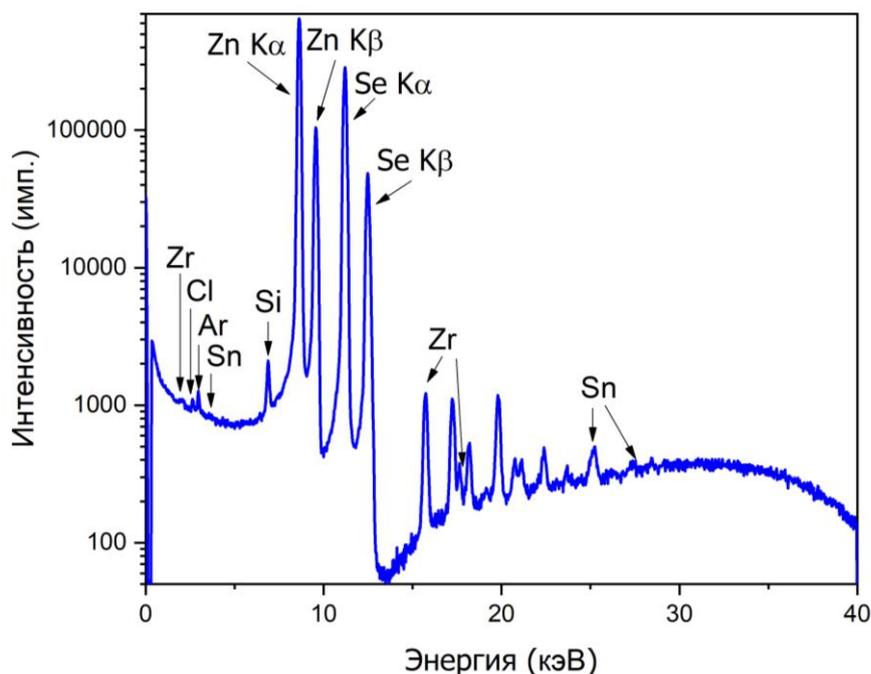


Рисунок 58. Полный спектр РФЛА, полученный на примере образца ZnSe 3.5 Cl.

Нанопластинки, соответствующие экситонному поглощению 293 нм, не считая легких элементов, входящих в состав лиганда на поверхности и не детектируемых методом РФЛА, содержат только селен и цинк, что указывает на отсутствие стабилизации или частичного связывания триоктилфосфина, использующегося для удаления непрореагировавшего селена из раствора (рис. 59).

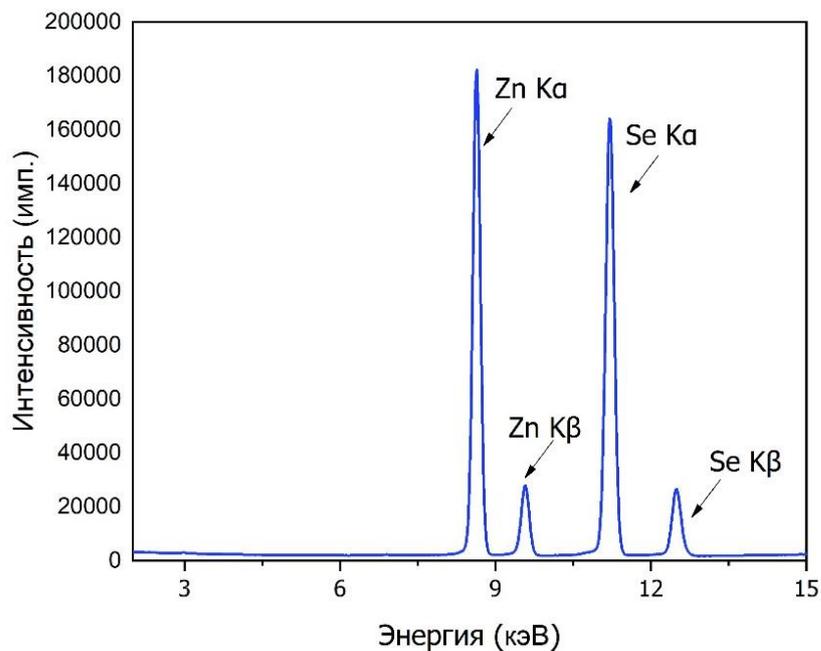


Рисунок 59. Спектр рентгеновской флуоресценции ZnSe 2.5 MS.

Кроме того, был проведен количественный анализ соотношения атомов цинка и селена, результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Атомарный состав нанопластинок ZnSe 2,5 МС, полученный методом РФЛА

измерение	Zn, %ат.	Se, %ат.	Соотношение Zn/Se
1	37	63	1:1.67
2	36	64	1:1.77
3	39	61	1:1.59
Среднее значение:	37.3	62.7	1:1.68

Соотношение атомов цинка и селена указывает на нехарактерные для вюрцита со смешанной поверхностью цифры, ведь если предположить, что при изменении температуры синтеза меняется только толщина, а не ориентация роста нанопластины в системе, то мы должны были бы наблюдать равное количество разноименных атомов. Однако, полученные в исследовании методом РФЛА данные указывают скорее на соотношение 2:3, и принимая во внимание избыток именно селена, можно предположить состав, соответствующий  $[Zn_2Se_3]$ .

Для подтверждения теории образец с популяцией 293 нм был подвергнут термическому анализу с нагревом до 700 °С в токе аргона. Установлено, что материал разлагается в два этапа (рис. 60), это может быть связано со сложным лигандом на поверхности пластинки, состоящим из нескольких аминов.

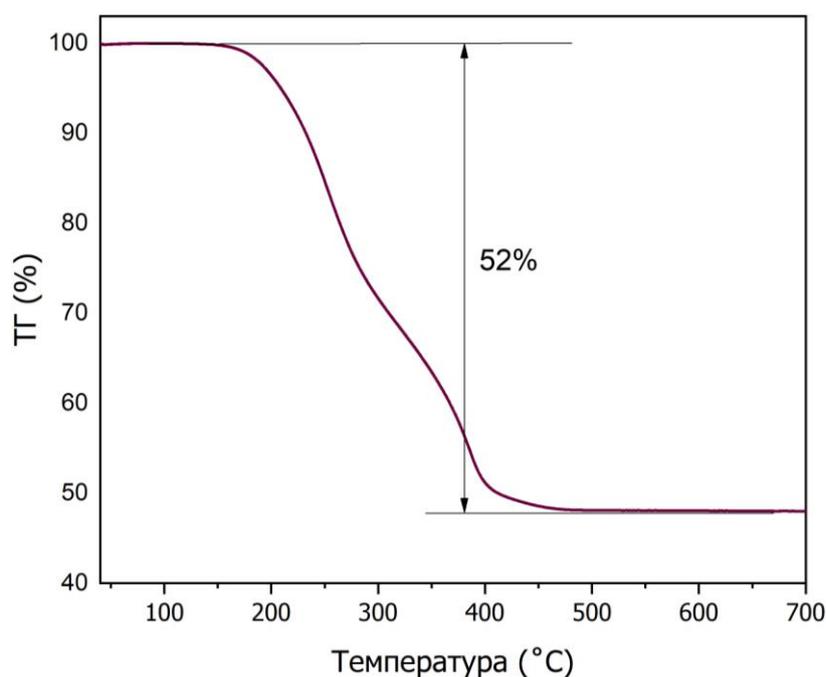


Рисунок 60. Термический анализ ZnSe 2.5 МС.

Потеря изначальной массы образца составила 52,01%, и для установления состава лиганда на поверхности наноструктуры и подтверждения формулы предлагается посчитать два крайних варианта: в первом случае предположим, что поверхность нанопластины стабилизируется только октиламином, а во втором случае – только олеиламином. Однако, реальная потеря массы находится в промежутке значений, и путем дальнейших вычислений мы приходим к выводу, что скорее всего, сформированная ламеллярная система из октиламина и олеиламина не только способствует анизотропному росту, но и непосредственно участвует в дальнейшей стабилизации поверхности нанопластинок (табл. 5).

Таблица 5. предполагаемые и реальная потеря массы для разного состава лигандов ZnSe 2.5 МС

	Потеря массы теор., %	Потеря массы прак., %
$[Zn_2Se_3(OctAm)_2]_n$	41.40	52.01±0.10
$[Zn_2Se_3(OAm)_2]_n$	59.38	
$[Zn_2Se_3(OctAm)(OAm)]_n$	52.08	

Два интенсивных термических разложения преимущественно к 200 и 400 °С можно отнести к разложению нативных лигандов. Октиламин кипит при температуре 179 °С, а олеиламин при 364 °С, поэтому можно предположить, что два этапа разложения принадлежат разным по длине цепям аминам. Наличие же массового числа 28 явно свидетельствует о наличии отходящего азота, что однозначно указывает на наличие аминов в образце.

Таким образом, суммируя полученные данные, мы приводим химические формулы полученных структур как  $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_2)(C_{18}H_{33}NH_2)]$  для НС с толщиной 2.5 МС с нативными лигандами.

**Популяция ZnSe 3.5 МС.** Исходя из данных РФЭС, на обзорном спектре поверхности (Рис. 61) образца ZnSe 3.5 МС наблюдается ряд линий, которые можно отнести к селену: Se3s, Se3p, Se3d и Оже-спектру селена SeLMM (420 – 120 эВ); два пика хлора Cl2s и Cl2p, цинку: Zn2p, Zn3s, Zn3p, Zn3d, а также область (710 – 440 эВ), характерную для Оже-переходов ZnLMM; а также пики углерода C1s и кислорода O1s, относящиеся к углеводородным и кислород-содержащим углеродным загрязнениям.

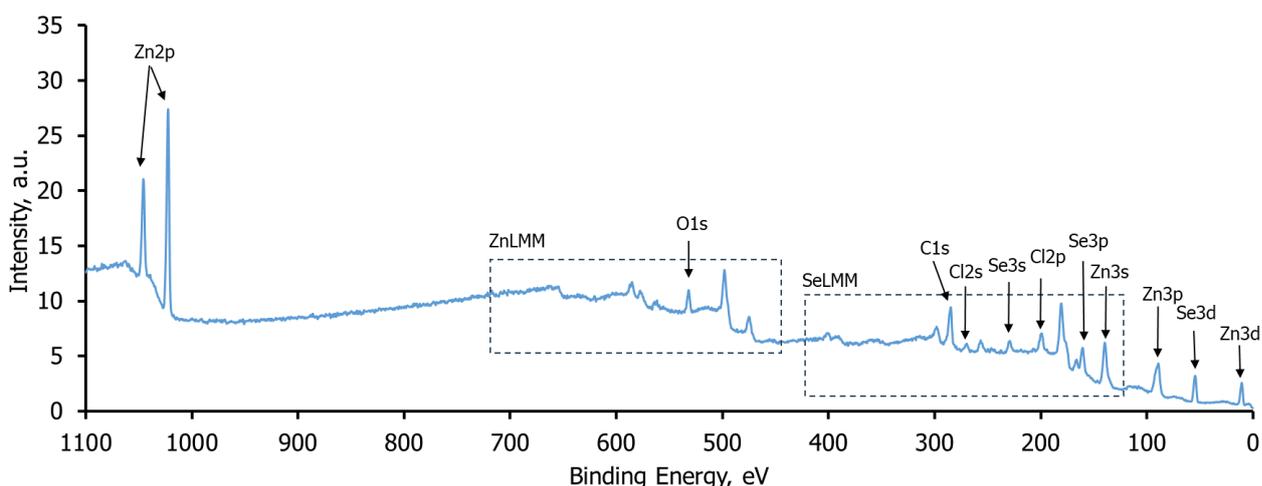


Рисунок 61. Обзорный спектр поверхности образца ZnSe 3.5 MC.

На рисунке 62 представлены спектры основных линий селена и хлора. В обоих случаях наблюдаются асимметричные пики, характерные для спин-орбитального расщепления уровней 3d и 2p. Спектр Se3d можно подогнать двумя пиками с максимумами 53.5 и 54.4 эВ для 3d<sub>5/2</sub> и 3d<sub>3/2</sub>, соответственно. Полные ширины на половине высоты (FWHM) составили 2,2 эВ, величина спин-орбитального расщепления 3d<sub>5/2</sub> – 3d<sub>3/2</sub> 0.9 эВ, а соотношение интегральных интенсивностей пиков 3:2. Положение пика Se3d<sub>5/2</sub> (53,5 эВ) находится в области Se<sup>2-</sup>. В свою очередь, спектр Cl2p также можно подогнать двумя пиками с максимумами 198.4 и 200.0 эВ для уровней Cl2p<sub>3/2</sub> и Cl2p<sub>1/2</sub>. Разница энергий уровней составила 1.6 эВ, а FWHM 2.7 эВ. Соотношение интегральных интенсивностей составило 2:1, что характерно для 2p-уровня.

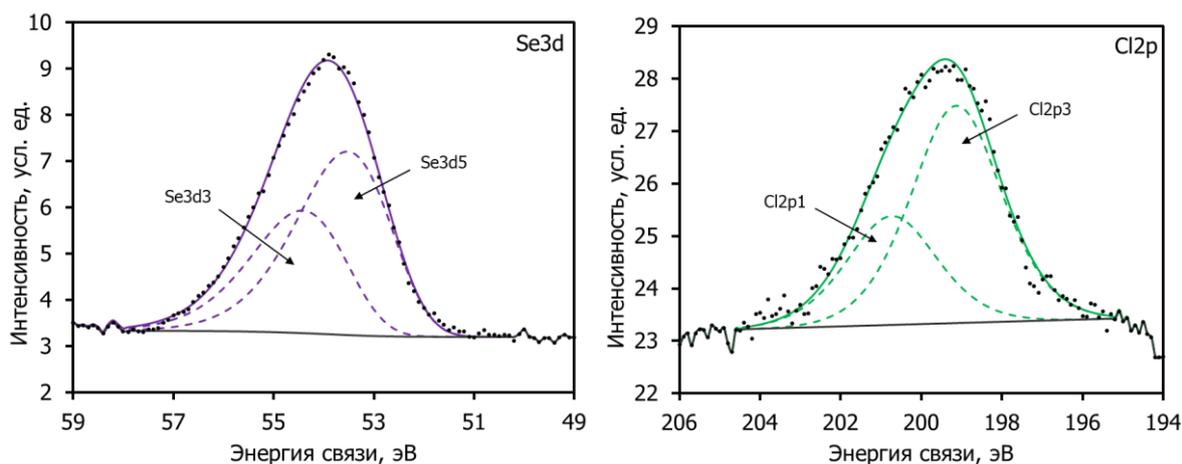


Рисунок 62. Спектры селена Se3d и хлора Cl2p.

РФЭ-спектр Zn2p и Оже-спектр ZnL<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> представлены на рисунке 63. Согласно спектру Zn2p величина спин-орбитально расщепления составила 23.1 эВ, однако каждый из пиков являются асимметричными и обладают большой FWHM, что

указывает на наличие нескольких неэквивалентных атомов цинка. Экспериментальную кривую можно подогнать двумя дублетами, которые соотносятся с состояниями SeZnSe ( $Zn2p_{3/2}$  1021,5 эВ) и SeZnCl, максимумы которого находятся в более положительной области спектра ( $Zn2p_{3/2}$  1022,0 эВ). Значения FWHM для SeZnSe и SeZnCl составили 2.3 и 2.6 эВ, соответственно.

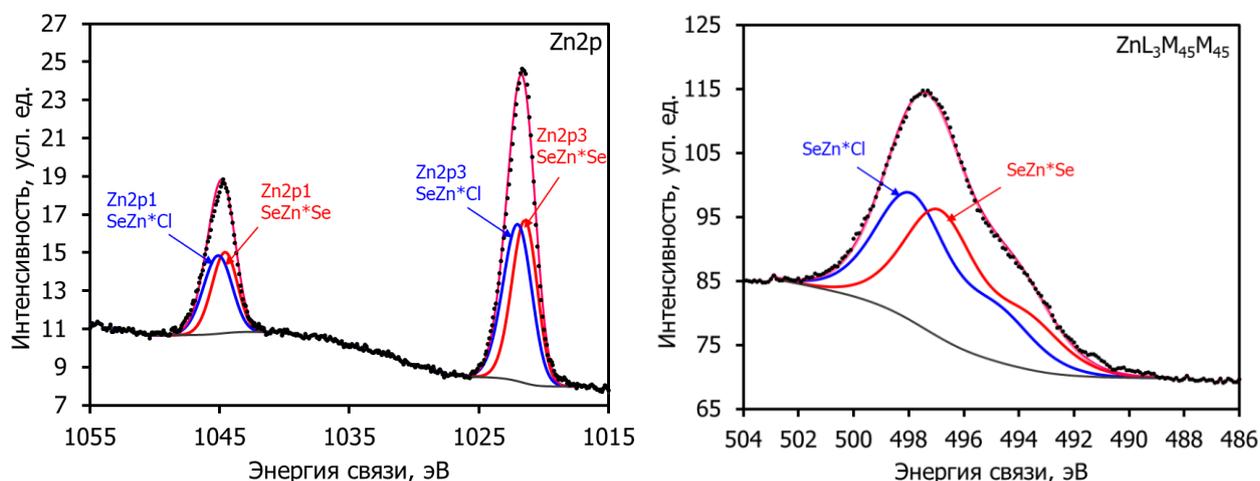


Рисунок 63. РФЭ-спектр  $Zn2p$  и Оже-спектр  $ZnL_3M_{45}M_{45}$ .

Характерная для  $Zn^{2+}$  форма Оже-спектра  $ZnL_3M_{45}M_{45}$  является сложной и содержит в себе два пика. Как и на РФЭ-спектре  $Zn2p$  экспериментальную кривую Оже-спектра можно подогнать двумя компонентами. В данном случае максимумы для SeZnSe и SeZnCl составили 496.9 ( $E_{кин}$  989.8 эВ) и 497.9 эВ ( $E_{кин}$  988.7 эВ), соответственно. Каждый из пиков в данном случае обладает FWHM 3.2 эВ, разница между максимумами пиков внутри состояния 3.2 эВ, а соотношения интенсивностей 2.64.

Атомные соотношения элементов, полученные из интегральных площадей пиков с учетом коэффициентов элементной, представлены в таблице 6. Исходя из полученных качественных и количественных данных можно подтвердить структуру Cl-Zn-Se-Zn-Se-Zn-Se-Zn-Cl, что соответствует  $[Zn_4Se_3Cl_2]$ .

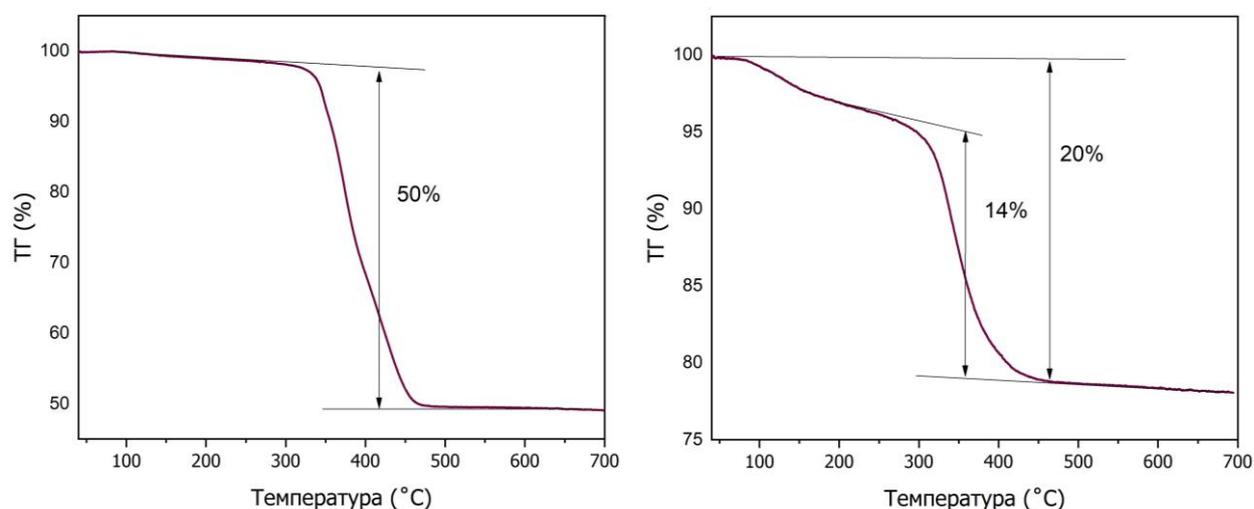
Таблица 6. Концентрации элементов, ат. %

Название пика		Положение, эВ	Концентрация, ат. %
ZnLMM	SeZnSe	496.9	22.5
	SeZnCl	497.9	22.5
Se3d	Se <sup>2-</sup>	53.5	32.1
Cl2p	Cl <sup>-</sup>	198.4	22.9

В качестве второго метода, позволяющего установить состав НС, использовался термический анализ. Для сравнения были исследованы два образца толщиной 3.5 МС, полученные с помощью обмена нативных лигандов на ацетат цинка. Однако, во втором случае, ацетатная группа была заменена на олеатную. В результате мы получили НС одинаковой толщины, но при этом стабилизированные известными лигандами разной молярной массы. При разложении потеря массы составила 14% и 50% соответственно (рис. 64), что соответствует теоретическим расчётам (табл. 7), если учитывать двухстадийный процесс разложения образца с ацетатом цинка. Дополнительная потеря массы, приводящая общую потерю до значения в 20%, может быть связана с процессом кристаллизации растворителя в слоях нанопластинок, а также возможны остатки воды, так как обмен проводился с использованием кристаллогидрата.

*Таблица 7. предполагаемые и реальная потеря массы для разного состава лигандов НС ZnSe 3,5 МС.*

	Потеря массы теор., %	Потеря массы прак., %
$[Zn_4Se_3(Ac)_2]_n$	14	14 (20 общ.) $\pm$ 01
$[Zn_4Se_3(OA)_2]_n$	50	50 $\pm$ 0.1



*Рисунок 64. Термический анализ ZnSe 3.5 МС, стабилизированный олеатной (слева) и ацетатной (справа) группами.*

Следующим этапом были изучены НС, полученные с помощью обмена нативных лигандов на хлорид цинка. Наличие в полученной структуре характерного для атомов

хлора К $\alpha$  на спектре РФЛА (рис. 65) подтверждает качественное наличие данного лиганда на поверхности НС. Соотношение атомов селена и цинка меняется (табл. 8).

Таблица 8. Атомарный состав нанопластинок ZnSe 3.5 МС, полученный методом РФЛА.

измерение	Zn, %ат.	Se, %ат.	Соотношение Zn/Se
1	58.91	41.09	1.43:1
2	56.28	43.72	1.28:1
3	57.53	42.47	1.35:1
Среднее значение:	57.57	42.43	1.36:1

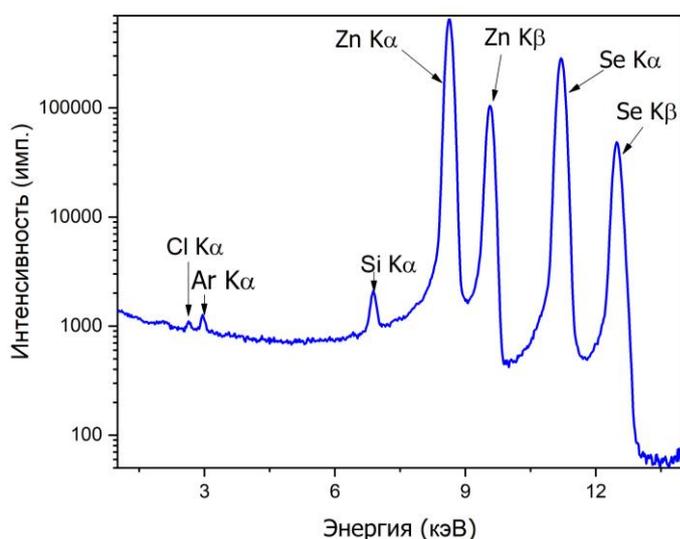


Рисунок 65. Спектр РФЛА, полученный на приборе для образца ZnSe 3.5 Cl.

Замена нативного лиганда на атом цинка приводит к увеличению доли цинка в соединении, а из полученных данных вытекает заключение о том, что выявленное соотношение сопоставимо с атомным соотношением в единице толщины выраженном как Zn:Se=4:3, что полностью совпадает с полученными ранее результатами  $[Zn_4Se_3Cl_2]$ .

Таким образом, суммируя полученные данные, мы приводим формулы полученных структур как  $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$  для НС с толщиной 2.5 МС с нативными лигандами,  $[Zn_4Se_3Cl_2]$  для наноструктур с толщиной 2.5 МС, полученных путем обмена нативных лигандов на хлорид цинка.

### 3.4.1. Обмен нативных лигандов

Для изучения состава поверхности нанопластинок толщиной 2.5 МС и 4 МС и их дальнейшего модифицирования был проведен ряд обменов, стабилизирующих поверхность полученного материала после синтеза лигандов (нативных). В качестве первого модификатора был выбран N-ацетил-L-цистеин, обладающий хиральными свойствами, так как помимо возросшего интереса у исследователей к изучению

оптихиральных свойств, данный лиганд не обладает ярко выраженными кислотными или основными свойствами, и при этом имеет три функциональные группы, способные связываться как с атомами цинка, так и с атомами селена.

Обмен производили методом межфазного переноса. Растворенные в гексане нанопластины приливали к раствору N-ацетил-L-цистеина в метаноле, взбалтывали, оставляли на ротаторе в течение 30 минут, затем слои разделялись в покое (рис. 66).

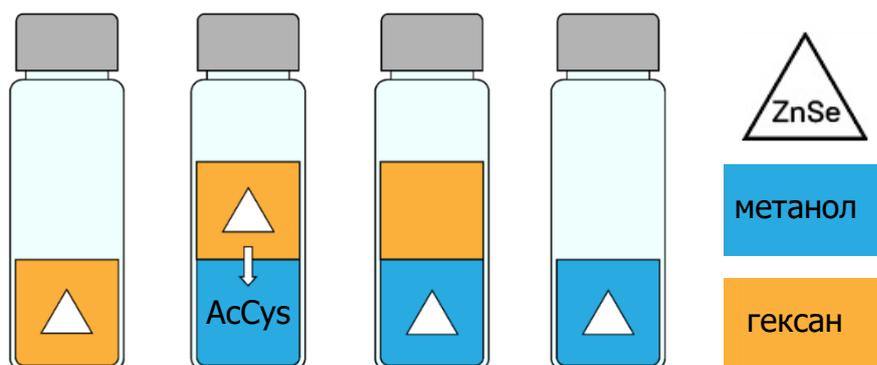


Рисунок 66. Схема обмена лигандов методом межфазного переноса на примере популяции 2.5 МС и N-ацетил-L-цистеина.

После очистки центрифугированием нанопластины хранили в метаноле. Методом FTIR было установлено, что замена лиганда не осуществилась полностью (рис. 67), причем на более тонкой популяции заметно появление некоторых полос, характерных для нового лиганда.

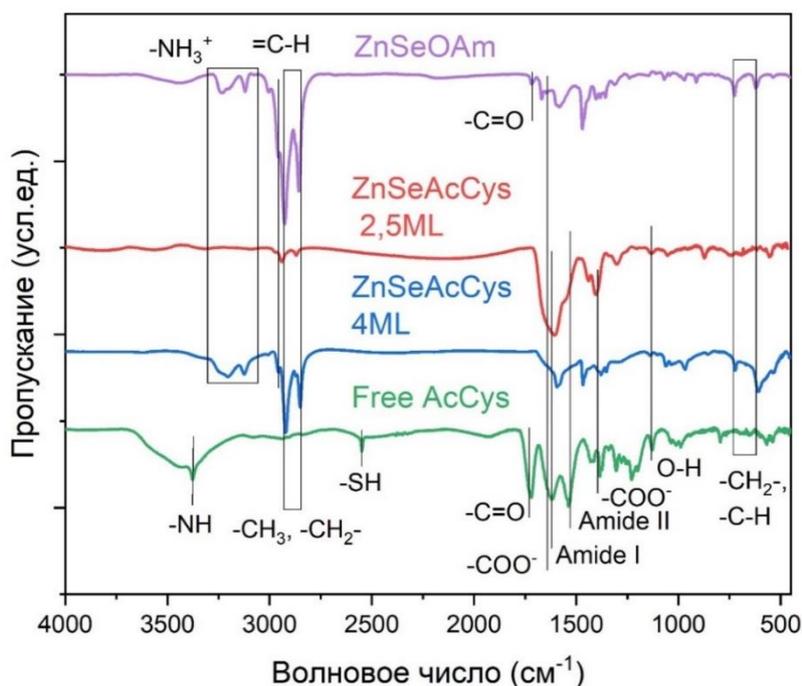


Рисунок 67. Спектры FTIR нанопластинок ZnSe 2.5 МС и 4 МС с N-ацетил-L-цистеином.

Несмотря на неосуществление замены нативного лиганда, у исследуемых образцов наблюдался красный сдвиг на спектрах оптического поглощения (рис. 68). Для образца 4 МС сохранялся характер экситонных полос, в то время как у образца 2.5 МС наблюдалось уширение и уменьшение интенсивности поглощения, косвенно указывающее на частичное разрушение структуры.

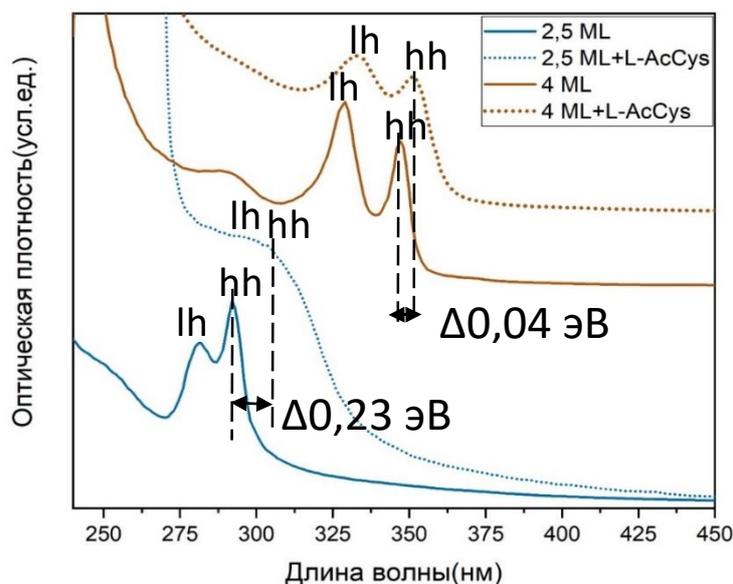


Рисунок 68. Спектры оптического поглощения нанопластинок ZnSe 2.5 МС и 4 МС с N-ацетил-L-цистеином.

Возможность связывания N-ацетил-L-цистеина с обеими поверхностями исследуемого в данной работе ZnSe наиболее ярко демонстрирует спектр кругового дихроизма (рис. 69), показывающий присоединение частично замещенного лиганда с хирооптическими свойствами. Тем не менее, полученные результаты нельзя назвать эффективным обменом, так как получение материала с хиральными свойствами возможно только в случае практически полного замещения лиганда на поверхности двумерной наноструктуры. Анализ литературы показывает отсутствие сведений об индукции хиральности в НС на основе ZnSe, что делает данное исследование особенно актуальным. Это ставит перед нами задачу изучения существующей проблемы, а также создания методов для ее решения. Возможно, причины отсутствия протекания обмена лигандов для обеих популяций имели разный характер. Популяция 4 МС имеет относительно нейтральную поверхность, и не исключено, что не существует движущей силы, способной замещать нативный лиганд без частичного разрушения нанопластинки, что значительно уменьшает возможные области применения данного материала.

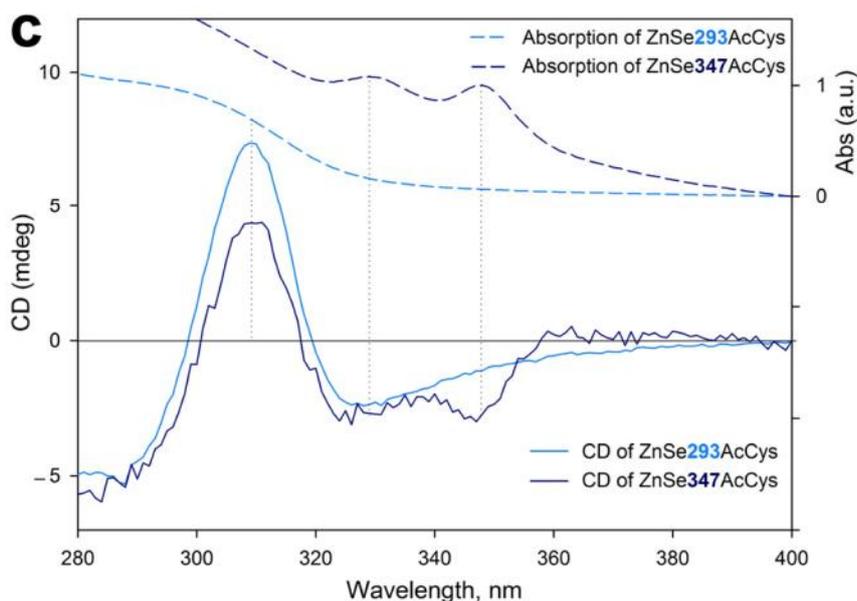
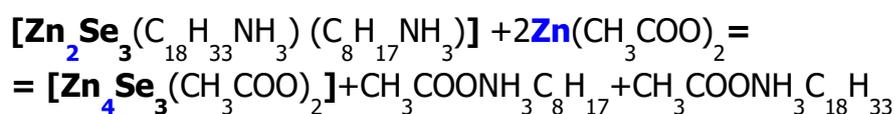


Рисунок 69. Спектры кругового дихроизма нанопластинок ZnSe 2.5 МС и 4 МС с N-ацетил-L-цистеином.

Наиболее любопытным является факт, что поверхности наноструктур, состоящие только из атомов одного элемента, модифицируются в более широком диапазоне. Таким образом, популяция 2.5 МС является более перспективной, однако, замена нативного лиганда остается проблемой, так как N-ацетил-L-цистеин в течение нескольких месяцев разрушает материал. Так возникла необходимость в еще одной операции обмена лигандов, позволяющей сохранять морфологию и электронные свойства исходного материала.

Катионная поверхность – платформа для управления свойствами нанопластинок, позволяющая растить гетероструктуры и стабилизировать нанопластины широким классом лигандов. Поэтому следующим исследованием стало покрытие нанопластинок катионами цинка. Для осуществления процесса замены октиламина и олеиламина на катион цинка использовался ацетат цинка двухводный. Благодаря высокой летучести, ацетатная группа легко заменяется на другие кислоты. Обмен лигандов проводился в двух смешивающихся растворителях (рис. 70). Для этого нанопластины переводили из гексана в толуол посредством осаждения в центрифуге и редиспергирования. Затем к полученному раствору добавляли раствор ацетата цинка. Замена лиганда осуществлялась по следующей реакции:



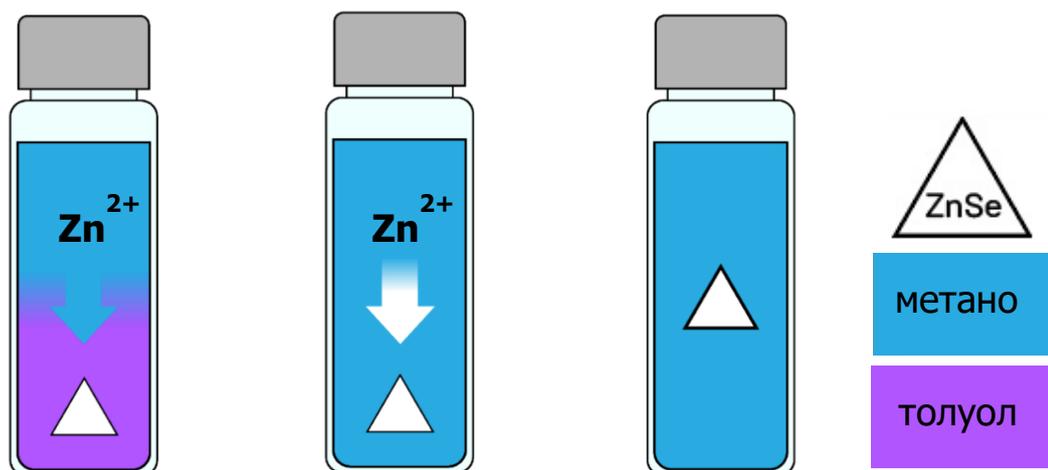


Рисунок 70. Схема обмена лигандов в смешивающихся растворителях на примере популяции 2.5 МС и ацетата цинка.

Полноту обмена контролировали по спектрам оптического поглощения, так как наращивание катионной оболочки сравнимо с утолщением полупроводниковой пластинки на один монослой в случае популяции 2.5 МС и на половину монослоя для популяции 4 МС. Это связано с разным счетом монослоев для наноструктур с плоскостями, состоящими из одного или двух атомов.

Для обеих популяций наблюдался характерный красный сдвиг: утолщение треугольной популяции привело к смещению в красную область на 37 нм, а прямоугольной на 23 нм (рис. 71). Необходимо отметить, что замена аминов на ацетат цинка ведет к уменьшению интенсивности экситонных переходов, а также заметному утолщению полос.

Красный сдвиг, полученный для популяции 4 МС не выходит за рамки следующей по толщине популяции, соответствующей экситонному поглощению 380 нм [5], что является показательным для процесса обмена. Тем не менее, несмотря на неизвестную величину поглощения популяции, следующей за толщиной 2.5 МС, величина сдвига увеличена, в сравнении с подобными материалами.

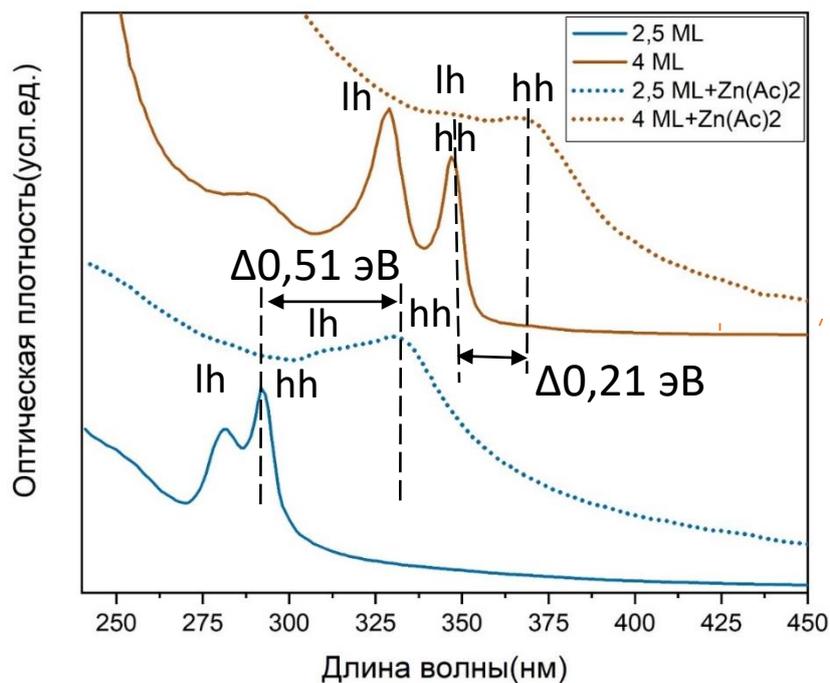


Рисунок 71. Спектры оптического поглощения нанопластинок ZnSe 2.5 МС и 4 МС, стабилизированных ацетатом цинка.

Было установлено, что обмен нативных лигандов на ацетат цинка приводит к разрушению более тонкой популяции (рис. 72), что послужило причиной для поиска альтернативного источника катионов цинка.

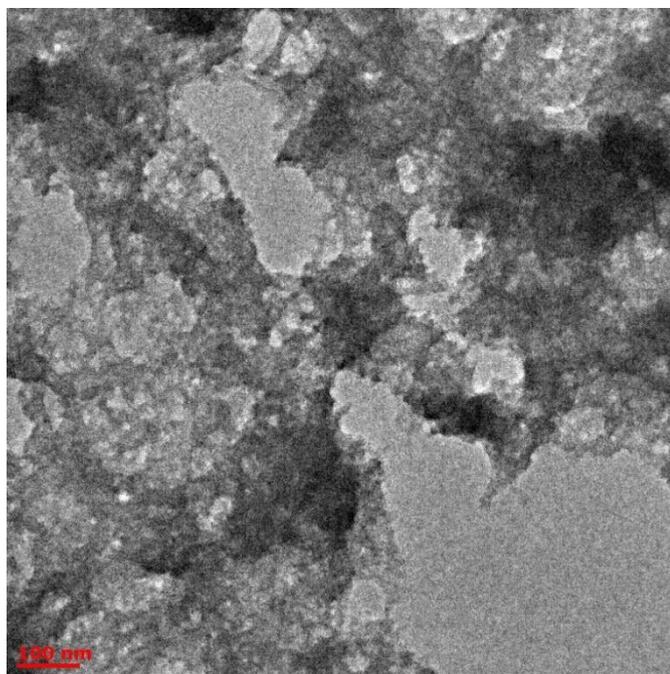
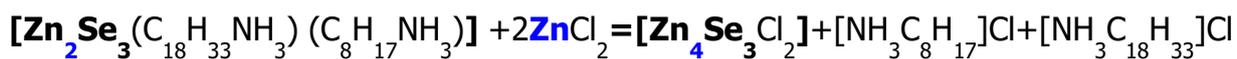


Рисунок 72. Снимок ПЭМ образца ZnSe 2.5 МС, разрушенного под действием ацетата цинка.

В качестве стандартных источников катионов цинка, кроме ацетата, являются также соли жирных карбоновых кислот, например, олеиновой или стеариновой кислоты, или

соли минеральных кислот. Наличие кислотного остатка с длинной цепью не актуально в рамках данной работы, так как затрудняет наращивание в дальнейшем гетероструктуры с использованием сульфида натрия, образующего труднорастворимые в органических средах соли. Таким образом, основываясь на литературных данных и поставленных задачах, мы выбрали хлорид цинка.

Замена нативных лигандов на хлорид цинка проходила по уже описанному методу, аналогичному с ацетатом цинка. Процесс обмена осуществлялся по следующей реакции:



В отличие от ацетата цинка, хлорид цинка не способствует разрушению двумерной структуры наноструктур, о чем можно косвенно судить по спектрам оптического поглощения (рис. 73), показывающим сдвиг в красную область на 30 нм с сохранением двух узких полос поглощения и области рассеяния.

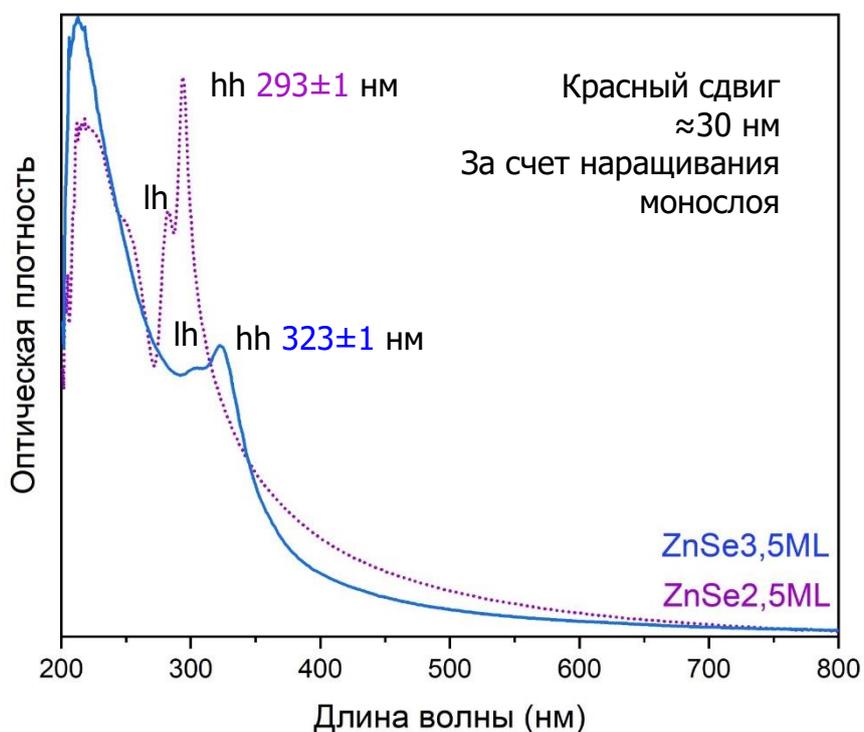


Рисунок 73. Спектры оптического поглощения НС ZnSe 2.5 МС и 3.5 МС.

Полученные коллоидные растворы с треугольниками, покрытыми хлоридом цинка, стабильны в течение длительного времени. Сохранение морфологии исходных наноструктур продемонстрировано на рисунке 74.

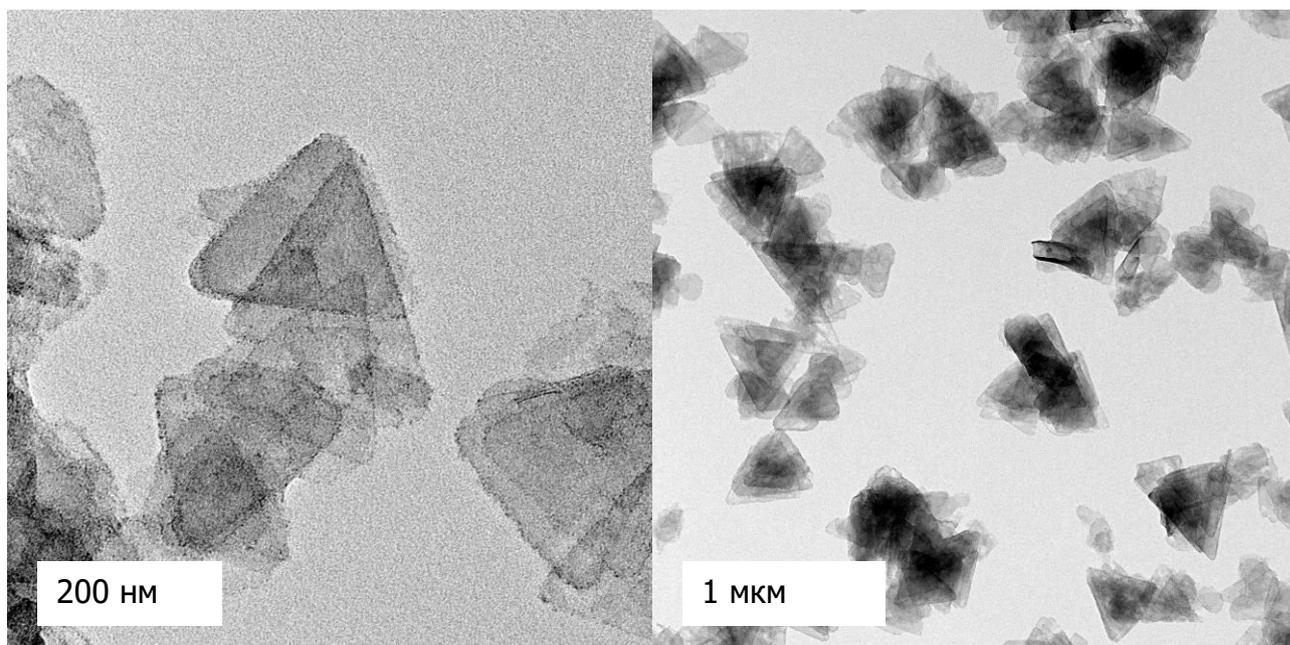


Рисунок 74. Снимки ПЭМ образца ZnSe 3.5 MC.

Таким образом для эффективной замены нативных лигандов на катионы цинка необходимо использовать соединение с достаточно полярной связью. Качественное отличие лигандов, а именно неполярная длинная цепь в первом случае, и полярный хлор в другом случае, приводит к переводу нанопластинок из неполярного растворителя в полярный. Однако, это не является фактором, который делает невозможным существование подобных наноструктур в неполярных растворителях.

Известно, что анионы галогенидов, находящиеся на поверхности нанопластинок, обладают способностью связываться по водородной связи с классами соединений, содержащих подходящую для этого функциональную группу. Например, на спектре FTIR, полученным для подтверждения обмена лигандов, можно наблюдать отсутствие характерных для нативных лигандов полос поглощения, но при этом, вместо ожидаемого отсутствия каких-либо связей в пределах исследуемого диапазона волновых чисел, на спектре находятся типичные для метанола связи: O-H, C-O и неинтенсивные колебания углеродного скелета (рис. 75).

Для перевода нанопластинок в неполярный растворитель были выполнены следующие действия. Полученный от центрифугирования осадок редиспергировали в растворе олеиламина в толуоле, затем нанопластины очищали от избытка лиганда и переводили в аналогичный объем гексана.

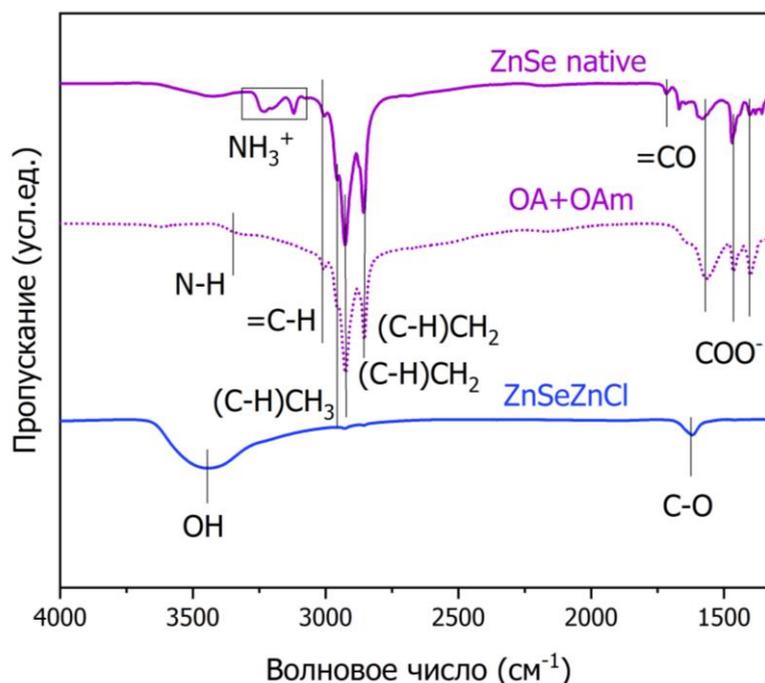


Рисунок 75. Спектры FTIR нанопластинок ZnSe 2.5 МС с нативными лигандами, и 3.5 МС с хлорид-анионом и олеиламином, а также смеси олеиламина и олеиновой кислоты, взятые в стехиометрическом соотношении.

В результате исследования была установлена полярная (анионная) базальная плоскость популяции 2.5 МС, а также предложены методики модификации поверхности двух полученных коллоидным методом популяций, основанные на замене нативных лигандов атомом цинка. Подтверждено сохранение морфологии в ходе манипуляций, а также представлены данные спектроскопии поглощения, демонстрирующие узкие экситонные переходы, соответствующие двумерной морфологии.

#### 3.4.2. Модифицирование цинковой базальной плоскости органическими лигандами

Как только была решена проблема наличия атомов селена на поверхности исследуемых материалов, перед нами открылась возможность дальнейшей модификации поверхности органическими лигандами, а именно карбоновыми кислотами и хиральными лигандами с несколькими функциональными группами.

Нанопластины селенида цинка с толщиной 4.5 МС, полученные из популяции 4 МС путем добавления ацетата цинка, были подвергнуты замещению ацетатной группы на анион олеиновой кислоты. Обмен проводился помощью предварительного перевода

нанопластинок в толуол, затем добавлялась олеиновая кислота. Таким образом была получена популяция, стабилизированная олеиновой кислотой (рис. 76).

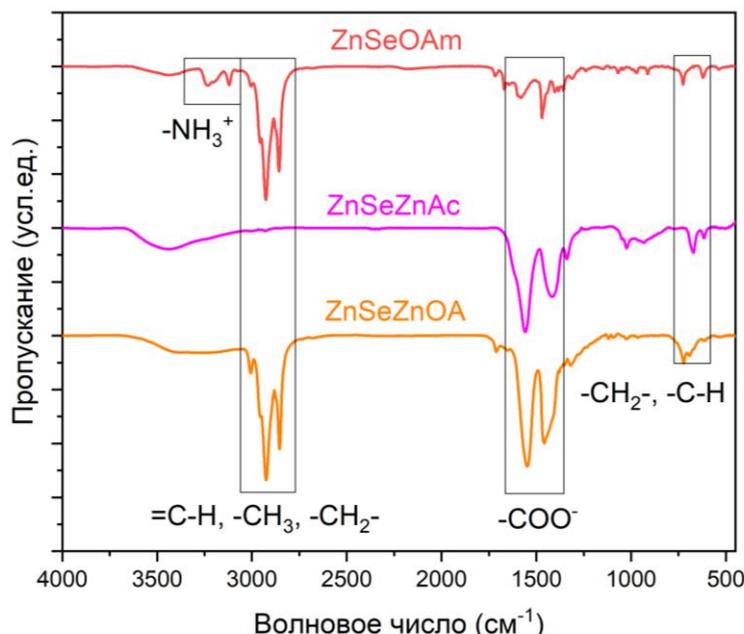


Рисунок 76. Спектры FTIR нанопластинок ZnSe 4 МС с нативными лигандами, и 4.5 МС с ацетат-анионом и олеиновой кислотой.

Наибольший интерес вызывает возможность модифицировать поверхность более тонкой популяции, так как она имеет значительно большую площадь поверхности, а главное, её поверхность после стабилизации катионами цинка сохраняет толщину на атомарном уровне, как было показано с помощью типичных для двумерных материалов спектров поглощения. Обмен хлорид-аниона на тиогликолевую кислоту проводился уже описанным ранее методом межфазного переноса (рис. 77).

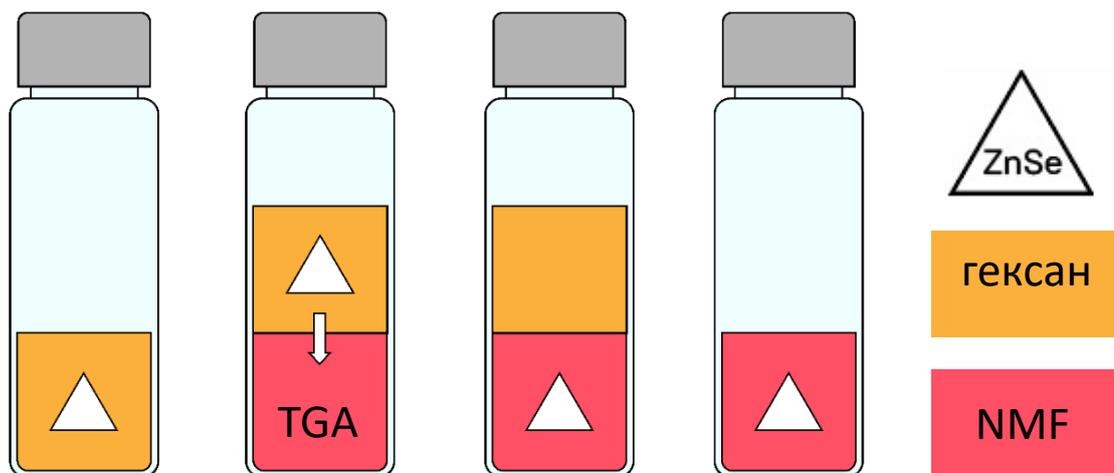


Рисунок 77. Схема обмена лигандов методом межфазного переноса на примере популяции 3.5 МС и тиогликолевой кислоты.

Однако существовало одно отличие, так как для данного метода обмена необходима растворимость нанопластинок в не смешивающийся с растворителем лиганда жидкости. В связи с этим хлоридная поверхность предварительно покрывалась с помощью водородной связи олеиламином и переводилась в гексан. В качестве подтверждения обмена лигандов приведены спектры FTIR (рис. 78).

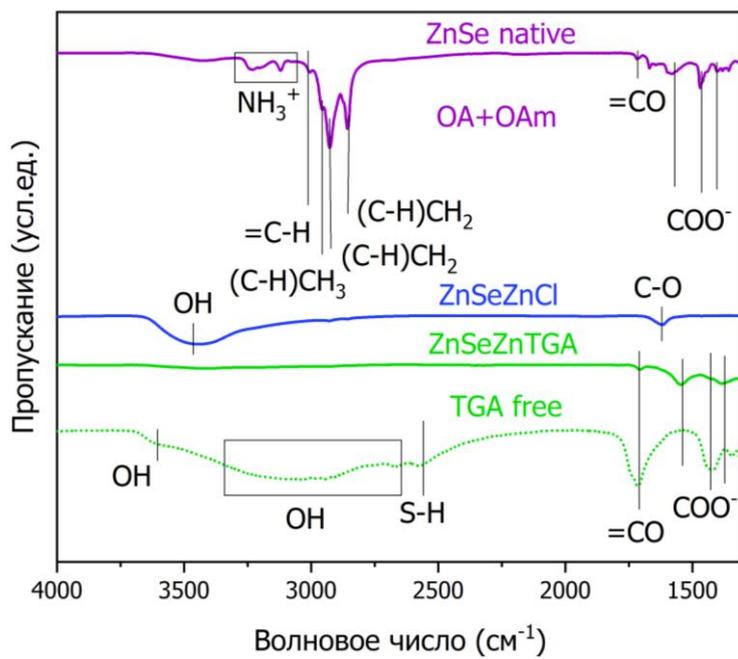


Рисунок 78. Спектры FTIR нанопластинок ZnSe 2.5 MC с нативными лигандами, и 3.5 MC с хлорид-анионом и тиогликолевой кислотой.

Вторым и не менее важным пунктом было решение задачи получения нанопластинок, покрытых лигандом с хиральными свойствами. Методика обмена схожа с заменой хлорид-аниона с амином в гексане, но вместо дегазированного н-метилформаида использовался метанол. В результате нами была получена популяция 3.5 MC, стабилизированная N-ацетил-L-цистеином. По спектрам FTIR, полученным со свободного N-ацетил-L-цистеина и нанопластинок ZnSe 3.5 MC можно сделать вывод о явном прикреплении лиганда к поверхности (рис. 79). Тем не менее, эти данные не могут с высокой точностью указать функциональные группы, которые прикрепляются к цинковой поверхности. Это, с одной стороны, обусловлено малой интенсивностью полосы поглощения S-H связи, а с другой стороны усложняется наличием как заряженной, так и не заряженной карбоксильной группы. Отсюда следует вывод о том, что стабилизация поверхности может проходить как через тио-группу, так и через карбоксильную группу, причем совмещение двух вариантов также не исключено. Факт

гибридизации лиганда с наноструктурами подтверждается наличием выраженного кругового дихроизма, который будет обсуждаться в разделе, посвящённому оптическим свойствам полученных материалов.

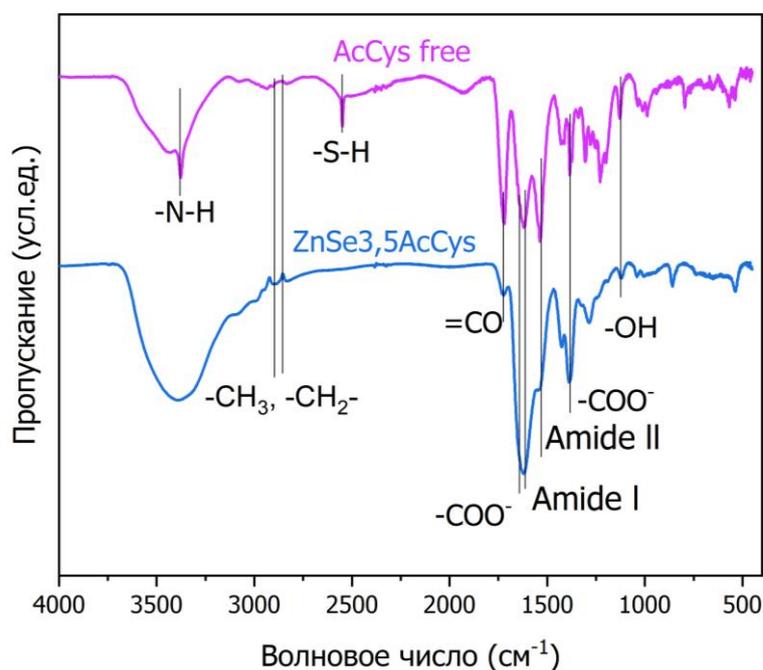


Рисунок 79. Спектры FTIR нанопластинок ZnSe 3.5 MC с N-ацетил-L-цистеином и свободный N-ацетил-L-цистеин.

Разработанные методики позволяют получать НС, стабилизированные лигандами, содержащими функциональные группы, способные связываться с атомами цинка или же способные образовывать водородную связь. Полученные НС стабильны, их морфология сохранена. В качестве примера приведем снимок ПЭМ (рис. 80).

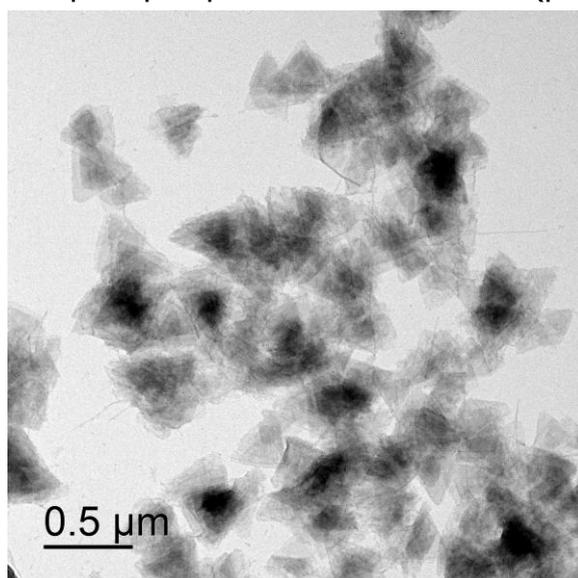


Рисунок 80. Снимок ПЭМ популяции ZnSe 3.5 MC, стабилизированной N-ацетил-L-цистеином.

### 3.4.3. Получение гетероструктуры ZnSe/ZnS на основе ZnSe 3.5 МС

Принимая во внимание установленную кристаллическую структуру и ориентацию нанопластинок, полученных при синтезе в 120 °С, нами была предложена методика получения гетероструктуры ZnSe/ZnS, так как чередующиеся слои катионов и анионов являются прекрасной платформой для послойного осаждения.

Для осуществления послойного роста использовалась полученная ранее популяция ZnSe 3.5 МС, на поверхности которой присутствует хлор. Раствор указанных нанопластинок смешивался с 0.1 М раствором сульфида натрия в предварительно дегазированном *n*-метилформамиде. Необходимость дегазированной обусловлена высокой растворимостью кислорода в данном растворителе, что приводит к быстрому разрушению двумерной морфологии. После осаждения равным объемом смеси толуол/ацетонитрил и редиспергирования в метаноле повторяли этап стабилизации поверхности нанопластинки с помощью катионов цинка. Как следует из экспериментов, нанопластинки, покрытые серой/натрием или серой/амином, обладают стабильностью, однако, весьма затруднительно осуществлять дальнейшую модификацию анионной поверхности, и кроме того, катионный слой увеличивает оптоэлектронные свойства материала. Поэтому, несмотря на уже фактическое добавление сульфида цинка к исходной нанопластинке ZnSe 2.5 МС, проводили еще одну операцию по добавлению катионов цинка.

Дополнительный слой цинка наращивался аналогичным путем послойного осаждения при комнатной температуре в среде метанола, с использованием хлорида цинка. В данном случае при отсутствии органических лигандов используемый нами ранее метод FTIR-спектроскопии не информативен, и об эффективности обмена лигандов мы судили по полученным спектрам оптического поглощения с характерным для данного процесса красным сдвигом. Вторым важным подтверждением наличия оболочки ZnS послужило увеличение интенсивности люминесценции, полученной с растворов одинаковой оптической плотности. Такой эффект наблюдается благодаря широкой запрещенной зоне ZnS. Подробнее это будет обсуждаться в разделе оптических свойств полученных материалов.

В качестве подтверждения наличия атомов серы в полученных НС приведены спектры РФЛА (рис. 81), с характерной для атома серы Ка. Для используемого прибора вычисление количества легких элементов происходит с большой погрешностью, поэтому

мы будем использовать данные только как качественное содержание серы как таковой в НС.

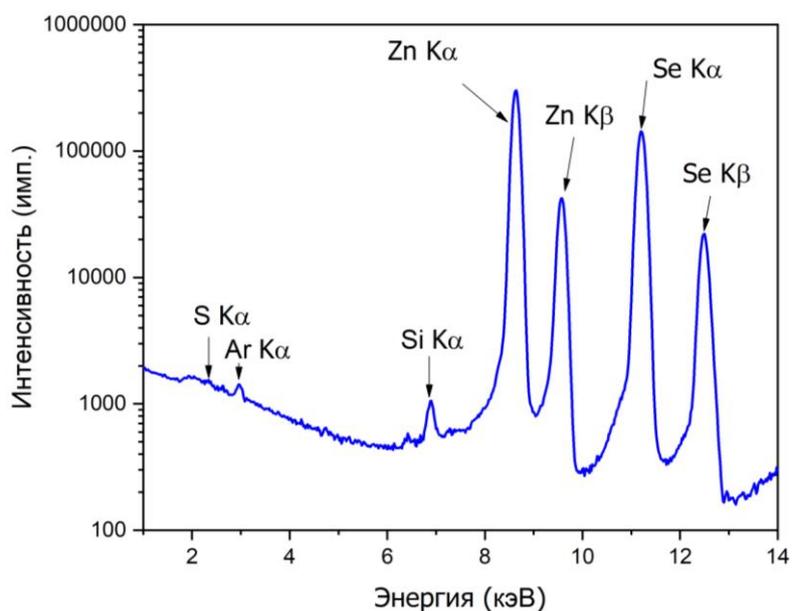


Рисунок 81. Спектры РФЛА образца ZnSe/ZnS.

Полученные в результате наращивания оболочки сульфида цинка на популяцию 2.5 МС НС сохраняют свою морфологию (рис. 82), что в перспективе откроет новые возможности применения исследуемого материала, так как благодаря сравнительно большой ширине запрещенной зоны, сульфид цинка приводит к увеличению интенсивности люминесценции, что является важной характеристикой НС.

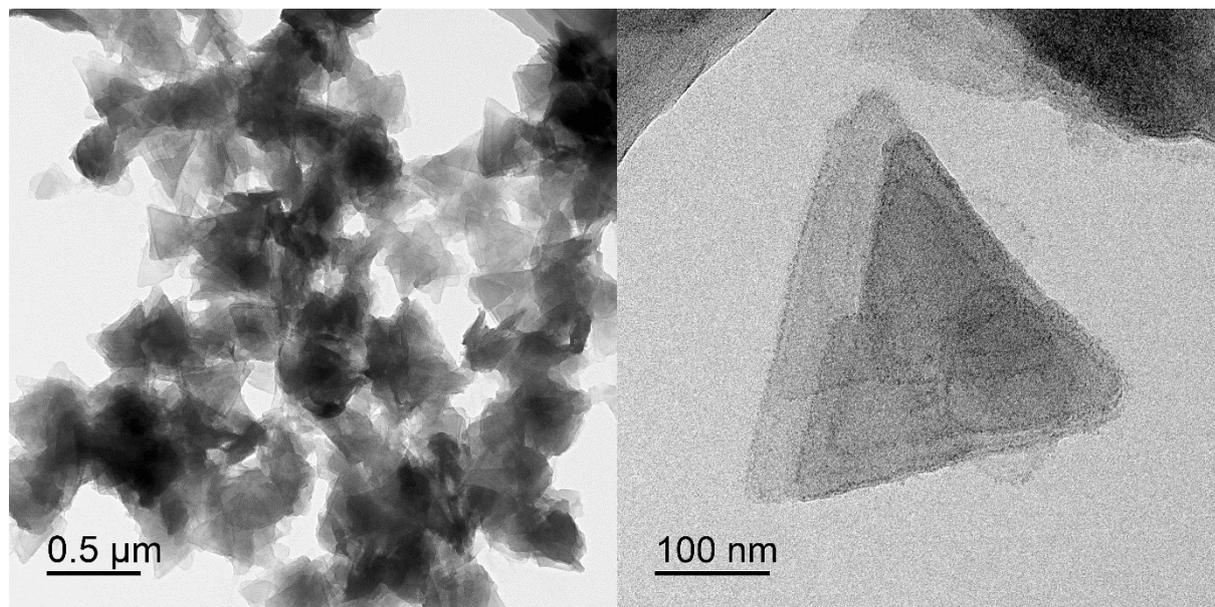


Рисунок 82. Снимки ПЭМ образца ZnSe/ZnS.

В результате вышеизложенного можно сделать вывод о том, в рамках данной работы нам удалось найти эффективные способы замены нативных лигандов, позволяющие управлять свойствами нанопластинок в достаточно широком диапазоне, при этом сохраняя стабильность наноструктур в коллоидных растворах, а также с полным сохранением морфологии. В данном случае мы видим дальнейшие перспективы в развитии исследовательской работы, построенной на модифицировании популяции 2.5 МС.

### 3.5. Оптические свойства

Для полупроводниковых НС энергия размерного квантовая зависит от меньшего размера, в случае двумерных НС это толщина, одновременно её атомарная гладкость, обеспеченная методом синтеза, приводит к узким полосам поглощения и люминесценции. Положение указанных полос фиксировано в случае каждой индивидуальной популяции (рис. 83).

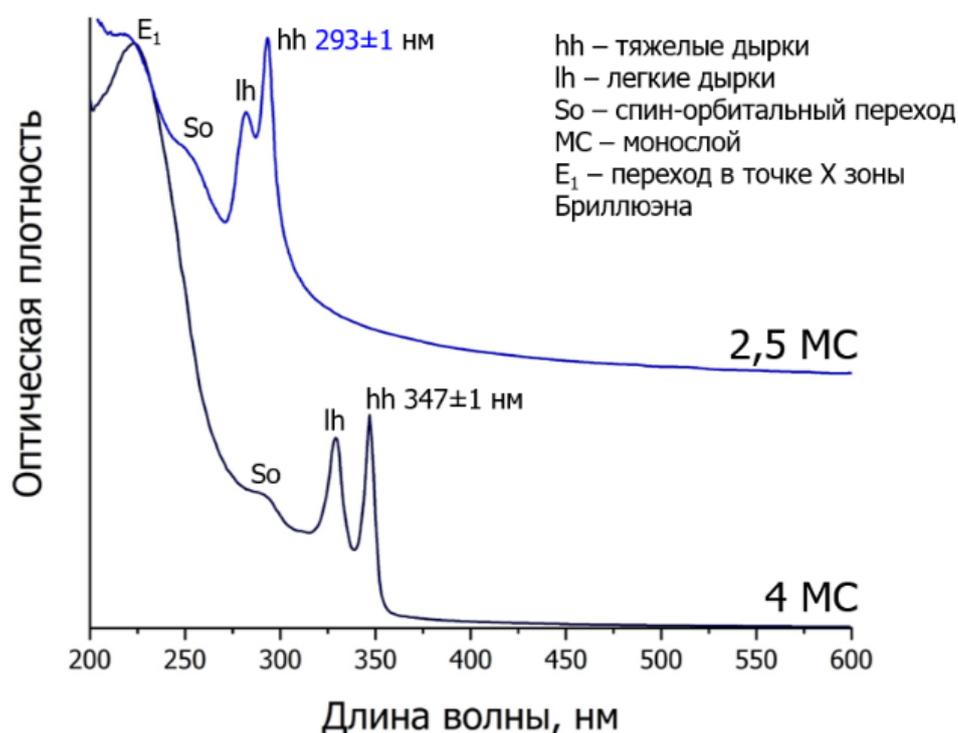


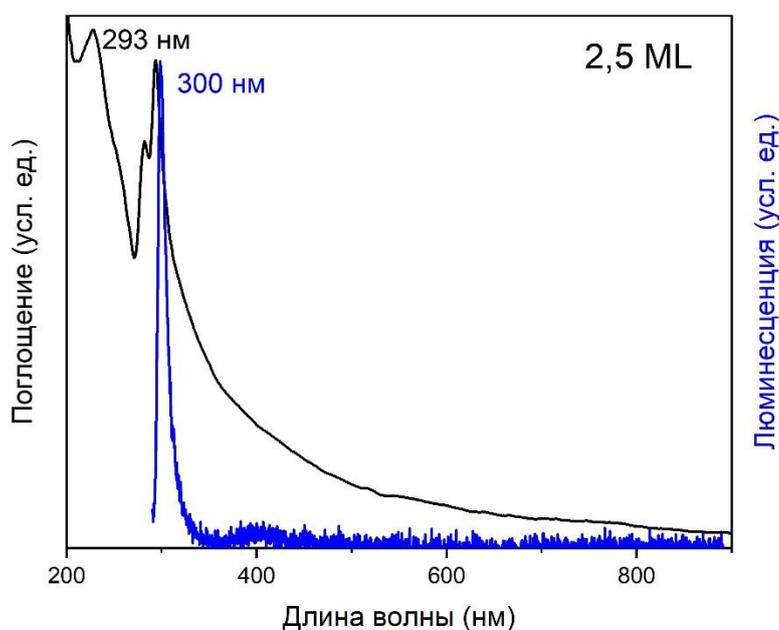
Рисунок 83. Спектры оптического поглощения популяций ZnSe 2.5 МС и 4 МС.

Для каждого спектра оптического поглощения характерны два выраженных перехода между валентной зоной и зоной проводимости, а именно: lh-e, высший по энергии, переход между зоной легких дырок и зоной проводимости, hh-e, низший по энергии, переход между зоной тяжелых дырок и зоной проводимости. Положение hh-e для более тонкой популяции 293±1 нм, для более толстой 347±1 нм, со спектральной

шириной  $10.4 \pm 0.5$  нм и  $10.5 \pm 0.5$  нм соответственно. Также наблюдалось слабовыраженная дополнительная полоса  $S_0$ , отвечающая переходам из спин-отщепленной подзоны дырок в зону проводимости. В ультрафиолетовой области – интенсивный переход  $E_1$ , отвечающий переходам на границе двумерной зоны Бриллюэна. Стоит отметить заметно разное соотношение интенсивностей переходов  $E_1$  и  $hh$ -е для популяций 2.5 МС и 4 МС. Это связано со значительным увеличением фактора анизотропии в случае популяции 2.5 МС, имеющую гораздо большую по площади поверхность. Кроме этого, размерное отличие популяции 2.5 МС можно предположить исходя из области рассеивания, практически отсутствующей в случае популяции 4 МС, представляющей собой небольшие пластинки.

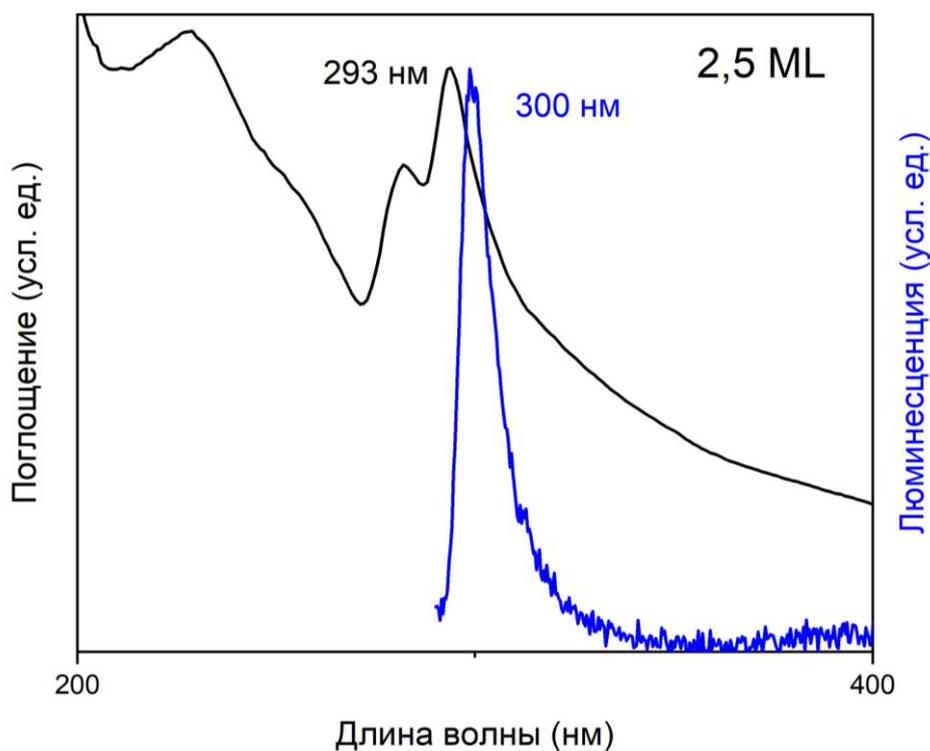
Наличие люминесценции популяции 4 МС изучено в литературе [5], мы не проводили дальнейшее исследование по причине отсутствия на данный момент достоверных фактов о возможности модификации нейтральной поверхности в широком диапазоне, что существенно уменьшает актуальность задачи. Основным объектом исследования в рамках данной работы была популяция 2.5 МС, полярные плоскости которой являются платформой для получения новых материалов.

Полученная популяция 2.5 МС благодаря ширине запрещенной зоны и толщине НС обладает люминесценцией  $298 \pm 1$  нм в практически важном диапазоне УФ-В 280-315 нм (рис. 84).



*Рисунок 84. Спектры оптического поглощения и люминесценции популяции ZnSe 2,5 МС при комнатной температуре.*

Так как в области более 400 нм отсутствуют какие-либо переходы, далее мы будем рассматривать оптические свойства образцов на более коротком диапазоне длин волн. Таким образом, как мы можем видеть на рисунке 85, полученные НС с толщиной 2.5 МС обладают рекордно узкими полосами поглощения и люминесценции порядка 10 нм, достигающимися за счет двумерности материала.



*Рисунок 85. Спектры оптического поглощения и люминесценции популяции ZnSe 2.5 МС при комнатной температуре в диапазоне 200-400 нм.*

При получении увеличении эффективной толщины НС за счет замены нативных лигандов на катион цинка положения  $hh$ -е и люминесценции уходят в область меньших энергий, при этом красный сдвиг по поглощению составляет с  $293 \pm 1$  нм до  $320 \pm 1$  нм (на 27 нм), а по люминесценции с  $298 \pm 1$  нм до  $351 \pm 1$  нм (на 53 нм) (рис. 86). При этом наблюдается сохранение двух экситонных переходов, характерных для данной морфологии.

При дальнейшем увеличении толщины НС мы сталкиваемся с проблемой соотношения запрещенных зон селенида цинка и сульфида цинка, так как из-за большого значения последнего не характерен существенный сдвиг в красную область. Однако, при переходе от популяции 3.5 МС в гетероструктуру ZnSe/ZnS мы все-таки получаем относительно небольшой сдвиг по поглощению с  $320 \pm 1$  нм до  $332 \pm 1$  нм (на 12 нм), а по

люминесценции более значительный сдвиг, сопоставимый с вышеупомянутым при наращивании МС цинка, с  $351\pm 1$  нм до  $396\pm 1$  нм (на 45 нм) (рис. 86).

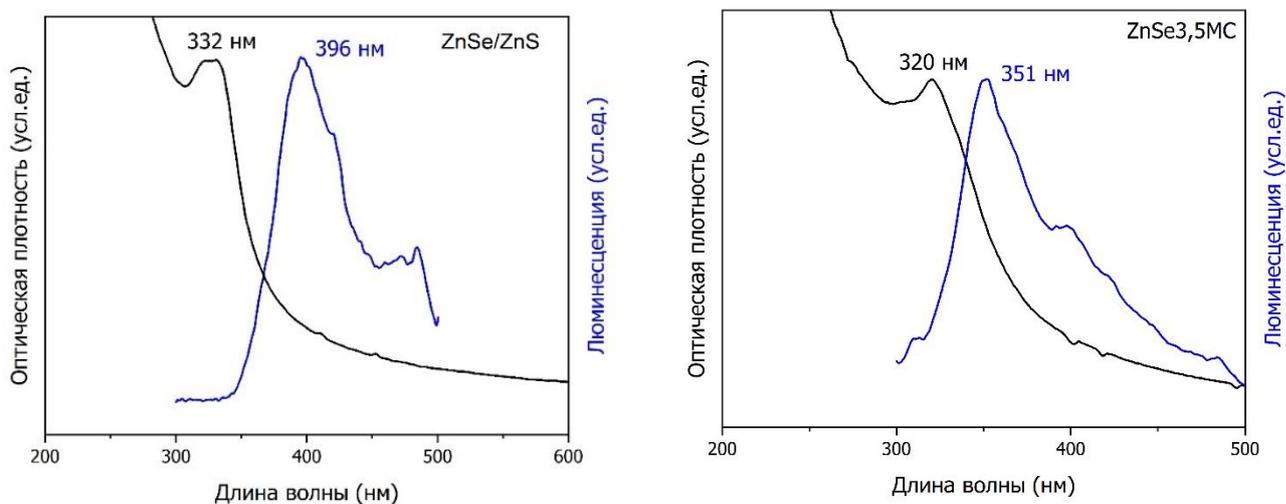


Рисунок 86. Спектры оптического поглощения и люминесценции популяции ZnSe 3.5 МС (слева) и ZnSe/ZnS при комнатной температуре.

Таким образом, с помощью предложенных методик обмена лиганда удалось получить популяцию с люминесценцией в УФ-В области, а также еще две популяции с люминесценцией в УФ-А области. Так как мы достигли красного сдвига практически до 400 нм, а именно примерно на 100 нм, можно сделать вывод о том, что полученная гетероструктура ZnSe/ZnS может служить платформой для создания НС с люминесценцией в видимом диапазоне спектра.

Были получены спектры КД для образца ZnSe 3.5 МС, покрытым N-ацетил-L-цистеином, лигандом с хирооптическими свойствами. Типичный спектр КД в исследуемом диапазоне 270-400 нм показывает две знакопеременные полосы, что отвечает эффекту Коттона. Причем спектральное положение полос КД коррелирует с экситонными максимумами в спектре поглощения. Этот факт подтверждает влияние хирального лиганда на индуцированное предпочтение поглощения света с правой или левой круговой поляризацией (рис. 87).

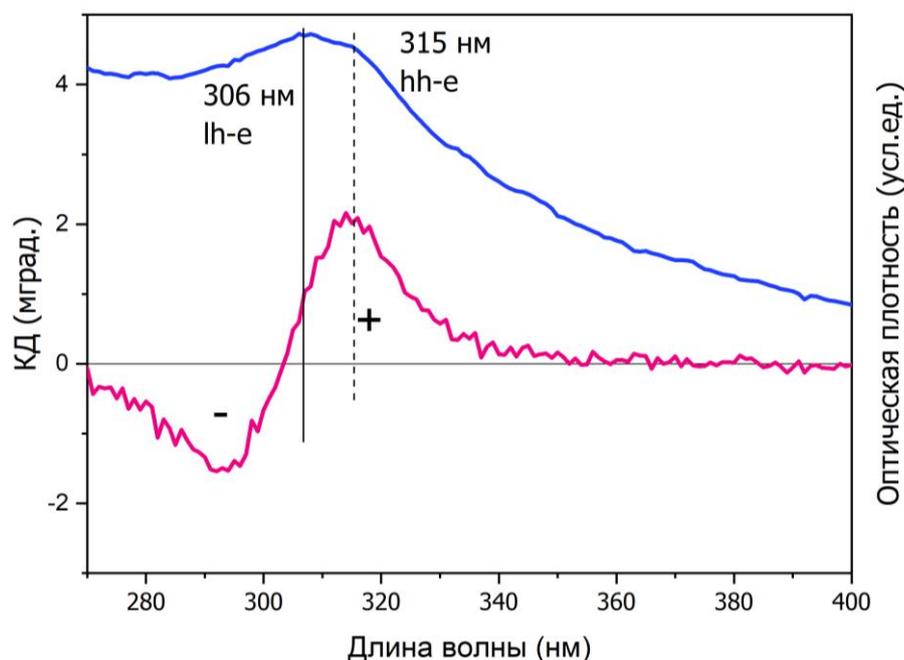


Рисунок 87. Спектры кругового дихроизма нанопластинок ZnSe 3.5 MC с N-ацетил-L-цистеином

Положение одной из полос хорошо коррелирует с экситонным переходом lh-e, что указывает на экситонную природу индуцированной полосы КД. При этом отсутствие корреляции с положением hh-e может быть связано со значительным уширением экситонных полос поглощения, как результата увеличения экситон-фононного взаимодействия при присоединении лиганда с тио-группой на поверхность наноструктуры из-за гибридизации орбиталей серы с HС. По полученным данным рассчитаны значения фактора диссимметрии  $g$ , результаты представлены в таблице 9:

$$g = \frac{\Delta A}{A} = \frac{A_L - A_R}{A}$$

где  $A_L$  и  $A_R$  – коэффициенты поглощения циркулярно поляризованного с левой и правой поляризацией соответственно,  $A$  – коэффициент поглощения неполяризованного света.

Таблица 9. Фактор диссимметрии нанопластинок ZnSe 3,5 MC с AcCys

	$\lambda_{\text{КД}}$ , нм	$g$ -фактор, $10^{-3}$
AcCys	315	+1.23
	293	-1.09

Полученные значения указывают, что данная методика является эффективной для получения хиральных двумерных материалов, обладающих хирооптическими экситонными свойствами, что открывает новые перспективы исследований.

## Выводы

1) Разработаны условия роста атомарно-тонких наноструктур селенида цинка с прецизионными толщинами 2.5 МС и 4 МС (0.6 и 1.4 нм) с латеральными размерами до 800 нм для более тонкой популяции в коллоидной системе олеат цинка-октадецен-олеил- и октиламин – элементный селен при температурах 90 – 190 °С. Наноструктуры с толщиной 2.5 монослоя препаративно получены и использованы как платформа для дальнейшей модификации впервые.

2) Методом спектроскопии поглощения установлены температурные интервалы образования индивидуальных популяций наноструктур и показано строго фиксированное спектральное положение экситонных максимумов  $293 \pm 1$  нм для 2,5-слойной и  $347 \pm 1$  нм для 4-слойной популяций от времени при заданной температуре. Обнаружено необычно продолжительное время индукции до 1 часа перед началом нуклеации и последующего роста для популяции 2.5 МС.

3) Установлено, что наноструктуры ZnSe с толщиной 2.5 МС формируются в модификации вюрцита с полярной кристаллографической ориентацией базальной плоскости  $(11\bar{2}1)$ , терминированной атомами селена, в отличие от неполярной  $(11\bar{2}0)$  ориентации 4-слойной популяции, что коррелирует с четкой треугольной огранкой кристаллов в базальной плоскости. В качестве стабилизатора базальных граней выступает смесь положительно заряженных октил- и олеил-амин, что соответствует фиксированному формульному составу  $[\text{Zn}_2\text{Se}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_3)]$ .

4) Разработаны методики модификации поверхности полученных наноструктур присоединением неорганических  $\text{Zn}^{2+}$  и ряда органических карбокси- R-COOH и тиол-содержащих R-SH лигандов, а также формирования неорганической оболочки ZnS в полярных органических растворителях. Это позволило последовательно увеличивать толщину наноструктур, сохраняя мотив кристаллической структуры и монокристалльный характер и предполагая состав  $[\text{Zn}_4\text{Se}_3\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}_4\text{Se}_3(\text{S-R})_2]$  и  $[\text{Zn}_4\text{Se}_3(\text{ZnS})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , а также варьировать их стабильность в растворителях различной природы за счет терминальной группы лиганда.

5) В спектрах поглощения полученных наноструктур наблюдались выраженные серии узких экситонных полос, отвечающих *hh-e*, *lh-e* и *So* экситонным переходам со спектральной шириной порядка 10 нм при комнатной температуре. Обмен лигандов сохраняет структуру узких экситонных полос, закономерно сдвигая их в красную область

на величину до 40 нм при прецизионной модификации поверхности и толщины на уровне одной атомной плоскости. Обнаружена узкополосная экситонная люминесценция с максимумами  $298\pm 1$  нм,  $351\pm 1$  нм и  $396\pm 1$  нм, в том числе в практически важном УФ-В диапазоне, спектральное положение которой коррелирует с положением нижнего по энергии экситонного  $hh-e$  перехода в поглощении.

## Список литературы

1. Gupta P. et al. Facile synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles // Mater Today Proc. 2023. Vol. 80. P. 1556–1561.
2. Berends A.C., De Mello Donega C. Ultrathin One- and Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Pushing Quantum Confinement to the Limit // Journal of Physical Chemistry Letters. 2017. Vol. 8, № 17. P. 4077–4090.
3. Gerdes F. et al. Size, Shape, and Phase Control in Ultrathin CdSe Nanosheets // Nano Lett. 2017. Vol. 17, № 7. P. 4165–4171.
4. Diroll B.T. et al. 2D II-VI Semiconductor Nanoplatelets: From Material Synthesis to Optoelectronic Integration // Chemical Reviews. 2023. Vol. 123, № 7. P. 3543–3624.
5. Cunningham P.D. et al. Quantized Reaction Pathways for Solution Synthesis of Colloidal ZnSe Nanostructures: A Connection between Clusters, Nanowires, and Two-Dimensional Nanoplatelets // ACS Nano. 2020. Vol. 14, № 4. P. 3847–3857.
6. Liu Y.H. et al. Lamellar assembly of cadmium selenide nanoclusters into quantum belts // J Am Chem Soc. 2011. Vol. 133, № 42. P. 17005–17013.
7. Handler P. Properties of Compounds: Physics and Chemistry of II-VI Compounds . M. Aven and J. S. Prener, Eds. North-Holland, Amsterdam; Interscience (Wiley), New York, 1967. 862 pp., illus. \$30. // Science (1979). 1968. Vol. 159, № 3811.
8. Adachi S. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors // Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. 2009.
9. Adachi S. Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors // Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors. Boston, MA: Springer US, 1999.
10. Adachi S. Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Chichester, UK: Wiley, 2005.
11. Manna L. Beyond Lead Halide Perovskite Nanocrystals // Proceedings of the nanoGe Fall Meeting 2019. València: Fundació Scito, 2019.
12. Doh C. Lee et al. Cadmium-Free Colloidal Branched Nanocrystals with Optical Anisotropy Induced by Symmetry Breaking // the journal of physical chemistry . 2022. P. 17176–17186.
13. Buhro W.E., Colvin V.L. Shape matters // Nat Mater. 2003. Vol. 2, № 3. P. 138–139.

14. Luttinger J.M. Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors: General Theory // *Physical Review*. 1956. Vol. 102, № 4. P. 1030–1041.
15. Efros A.L., Efros A.L. INTERBAND ABSORPTION OF LIGHT IN A SEMICONDUCTOR SPHERE. // *Soviet physics. Semiconductors*. 1982. Vol. 16, № 7. P. 772–775.
16. Schmitt-Rink S., Chemla D.S., Miller D.A.B. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells // *Adv Phys*. 1989. Vol. 38, № 2. P. 89–188.
17. von Känel H. Quantum semiconductor structures: Fundamentals and applications, by. C. Weisbuch, B. Vinter, Academic Press, London 1991, xii, 252 pp., paperback, \$34.96, ISBN 0-12-742680-9 [198] // *Advanced Materials*. 1992. Vol. 4, № 6. P. 448–448.
18. Baldereschi A., Lipari N.C. Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands // *Phys Rev B*. 1971. Vol. 3, № 2. P. 439–451.
19. Bastard G. et al. Exciton binding energy in quantum wells // *Phys Rev B*. 1982. Vol. 26, № 4. P. 1974–1979.
20. Cho W. et al. Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm // *Chemistry of Materials*. 2018. Vol. 30, № 20. P. 6957–6960.
21. Achtstein A.W. et al. Linear Absorption in CdSe Nanoplates: Thickness and Lateral Size Dependency of the Intrinsic Absorption // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119, № 34. P. 20156–20161.
22. She C. et al. Red, Yellow, Green, and Blue Amplified Spontaneous Emission and Lasing Using Colloidal CdSe Nanoplatelets // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, № 10. P. 9475–9485.
23. Scott R. et al. Two Photon Absorption in II–VI Semiconductors: The Influence of Dimensionality and Size // *Nano Lett*. 2015. Vol. 15, № 8. P. 4985–4992.
24. Achtstein A.W. et al. Electroabsorption by 0D, 1D, and 2D Nanocrystals: A Comparative Study of CdSe Colloidal Quantum Dots, Nanorods, and Nanoplatelets // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, № 8. P. 7678–7686.
25. X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light // *Philos Trans R Soc Lond*. 1857. Vol. 147. P. 145–181.
26. Henglein A. Photochemistry of colloidal cadmium sulfide. 2. Effects of adsorbed methyl viologen and of colloidal platinum // *J Phys Chem*. 1982. Vol. 86, № 13. P. 2291–2293.
27. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols // *J Am Chem Soc*. 1950. Vol. 72, № 11. P. 4847–4854.

28. Kwon S.G., Hyeon T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods // *Small*. 2011. Vol. 7, № 19. P. 2685–2702.
29. Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1897. Vol. 22U, № 1. P. 289–330.
30. Ostwald W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1900. Vol. 34U, № 1. P. 495–503.
31. Vasiliev R.B. et al. Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange // *Chemistry of Materials*. 2018. Vol. 30, № 5. P. 1710–1717.
32. Gibbs J.W. On the equilibrium of heterogeneous substances // *Am J Sci*. 1878. Vol. s3-16, № 96. P. 441–458.
33. Wulff G. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen // *Z Kristallogr Cryst Mater*. 1901. Vol. 34, № 1–6. P. 449–530.
34. Barmparis G.D. et al. Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2015. Vol. 6, № 1. P. 361–368.
35. de Leeuw N.H., Parker S.C. Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach // *J Phys Chem B*. 1998. Vol. 102, № 16. P. 2914–2922.
36. Yin Y., Alivisatos A.P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface // *Nature*. 2005. Vol. 437, № 7059. P. 664–670.
37. Nasilowski M. et al. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals // *Chem Rev*. 2016. Vol. 116, № 18. P. 10934–10982.
38. Peng X. Mechanisms for the Shape-Control and Shape-Evolution of Colloidal Semiconductor Nanocrystals // *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15, № 5. P. 459–463.
39. Peng Z.A., Peng X. Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth // *J Am Chem Soc*. 2002. Vol. 124, № 13. P. 3343–3353.
40. Son J.S. et al. Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 nm Thick CdSe Nanosheets // *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. Vol. 48, № 37. P. 6861–6864.

41. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level // *J Am Chem Soc.* 2008. Vol. 130, № 49. P. 16504–16505.
42. Tan C. et al. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials // *Chem Rev.* 2017. Vol. 117, № 9. P. 6225–6331.
43. Wu M. et al. Room-Temperature Lasing in Colloidal Nanoplatelets via Mie-Resonant Bound States in the Continuum // *Nano Lett.* 2020. Vol. 20, № 8. P. 6005–6011.
44. She C. et al. Low-Threshold Stimulated Emission Using Colloidal Quantum Wells // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 5. P. 2772–2777.
45. Chen Z. et al. Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence // *Adv Funct Mater.* 2014. Vol. 24, № 3. P. 295–302.
46. Ithurria S. et al. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // *Nat Mater.* 2011. Vol. 10, № 12. P. 936–941.
47. Wang Y. et al. Isolation of the Magic-Size CdSe Nanoclusters [(CdSe)<sub>13</sub>(n-octylamine)<sub>13</sub>] and [(CdSe)<sub>13</sub>(oleylamine)<sub>13</sub>] // *Angewandte Chemie International Edition.* 2012. Vol. 51, № 25. P. 6154–6157.
48. Huo Z. et al. Sub-Two Nanometer Single Crystal Au Nanowires // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, № 7. P. 2041–2044.
49. Joo J. et al. Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons // *J Am Chem Soc.* 2006. Vol. 128, № 17. P. 5632–5633.
50. Son J.S. et al. Colloidal Synthesis of Ultrathin Two-Dimensional Semiconductor Nanocrystals // *Advanced Materials.* 2011. Vol. 23, № 28. P. 3214–3219.
51. Son J.S. et al. Dimension-Controlled Synthesis of CdS Nanocrystals: From 0D Quantum Dots to 2D Nanoplates // *Small.* 2012. Vol. 8, № 15. P. 2394–2402.
52. 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. Vol. 133, № 9. P. 3070–3077.
53. Zhang J. et al. Heterostructures in Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets: Synthesis, Optical Properties, and Applications // *Chemistry of Materials.* 2020. Vol. 32, № 22. P. 9490–9507.
54. Bouet C. et al. Two-Dimensional Growth of CdSe Nanocrystals, from Nanoplatelets to Nanosheets // *Chemistry of Materials.* 2013. Vol. 25, № 4. P. 639–645.

55. Christodoulou S. et al. Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets // *Nano Lett.* 2018. Vol. 18, № 10. P. 6248–6254.
56. Pang Y. et al. Why Do Colloidal Wurtzite Semiconductor Nanoplatelets Have an Atomically Uniform Thickness of Eight Monolayers? // *J Phys Chem Lett.* 2019. Vol. 10, № 12. P. 3465–3471.
57. Schliehe C. et al. Ultrathin PbS Sheets by Two-Dimensional Oriented Attachment // *Science (1979)*. 2010. Vol. 329, № 5991. P. 550–553.
58. Park H., Chung H., Kim W. Synthesis of ultrathin wurtzite ZnSe nanosheets // *Mater Lett.* 2013. Vol. 99. P. 172–175.
59. Dai L. et al. Mn<sup>2+</sup>-Doped ZnSe/ZnS Core/Shell Nanoplatelets as Low-Toxic UV-to-Vis Light-Converters with Enhanced Optical Properties // *ACS Appl Nano Mater.* 2023. Vol. 6, № 13. P. 11124–11134.
60. Han Y. et al. Ultrathin Zinc Selenide Nanoplatelets Boosting Photoacoustic Imaging of in Situ Copper Exchange in Alzheimer's Disease Mice // *ACS Nano.* 2022. Vol. 16, № 11. P. 19053–19066.
61. Kunneman L.T. et al. Bimolecular Auger Recombination of Electron–Hole Pairs in Two-Dimensional CdSe and CdSe/CdZnS Core/Shell Nanoplatelets // *J Phys Chem Lett.* 2013. Vol. 4, № 21. P. 3574–3578.
62. Zhang F. et al. Super color purity green quantum dot light-emitting diodes fabricated by using CdSe/CdS nanoplatelets // *Nanoscale.* 2016. Vol. 8, № 24. P. 12182–12188.
63. Polovitsyn A. et al. Synthesis of Air-Stable CdSe/ZnS Core–Shell Nanoplatelets with Tunable Emission Wavelength // *Chemistry of Materials.* 2017. Vol. 29, № 13. P. 5671–5680.
64. Reiss P., Protière M., Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Small.* 2009. Vol. 5, № 2. P. 154–168.
65. Rossinelli A.A. et al. Compositional Grading for Efficient and Narrowband Emission in CdSe-Based Core/Shell Nanoplatelets // *Chemistry of Materials.* 2019. Vol. 31, № 22. P. 9567–9578.
66. Rossinelli A.A. et al. High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets // *Chemical Communications.* 2017. Vol. 53, № 71. P. 9938–9941.
67. Ott F.D. et al. Ripening of Semiconductor Nanoplatelets // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17, № 11. P. 6870–6877.

68. Ithurria S., Talapin D. V. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media // *J Am Chem Soc.* 2012. Vol. 134, № 45. P. 18585–18590.
69. Delikanli S. et al. Mn<sup>2+</sup>-Doped CdSe/CdS Core/Multishell Colloidal Quantum Wells Enabling Tunable Carrier–Dopant Exchange Interactions // *ACS Nano.* 2015. Vol. 9, № 12. P. 12473–12479.
70. Shendre S. et al. Ultrahigh-efficiency aqueous flat nanocrystals of CdSe/CdS@Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S colloidal core/crown@alloyed-shell quantum wells // *Nanoscale.* 2019. Vol. 11, № 1. P. 301–310.
71. Nag A. et al. Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, Se<sup>2-</sup>, HSe<sup>-</sup>, Te<sup>2-</sup>, HTe<sup>-</sup>, TeS<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, and NH<sub>2</sub><sup>-</sup> as Surface Ligands // *J Am Chem Soc.* 2011. Vol. 133, № 27. P. 10612–10620.
72. Kovalenko M. V., Scheele M., Talapin D. V. Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands // *Science (1979).* 2009. Vol. 324, № 5933. P. 1417–1420.
73. Llordés A. et al. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites // *Nature.* 2013. Vol. 500, № 7462. P. 323–326.
74. Pellegrino T. et al. Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, № 4. P. 703–707.
75. Boles M.A. et al. The surface science of nanocrystals // *Nat Mater.* 2016. Vol. 15, № 2. P. 141–153.
76. Peng X. et al. Shape control of CdSe nanocrystals // *Nature.* 2000. Vol. 404, № 6773. P. 59–61.
77. Badia A. et al. Structure and Dynamics in Alkanethiolate Monolayers Self-Assembled on Gold Nanoparticles: A DSC, FT-IR, and Deuterium NMR Study // *J Am Chem Soc.* 1997. Vol. 119, № 11. P. 2682–2692.
78. Green M.L.H. A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements // *J Organomet Chem.* 1995. Vol. 500, № 1–2. P. 127–148.
79. Owen J. The coordination chemistry of nanocrystal surfaces // *Science (1979).* 2015. Vol. 347, № 6222. P. 615–616.

80. Anderson N.C. et al. Ligand Exchange and the Stoichiometry of Metal Chalcogenide Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Facile Metal-Carboxylate Displacement and Binding // *J Am Chem Soc.* 2013. Vol. 135, № 49. P. 18536–18548.
81. De Roo J. et al. Carboxylic-Acid-Passivated Metal Oxide Nanocrystals: Ligand Exchange Characteristics of a New Binding Motif // *Angewandte Chemie International Edition.* 2015. Vol. 54, № 22. P. 6488–6491.
82. Luther J.M., Pietryga J.M. Stoichiometry Control in Quantum Dots: A Viable Analog to Impurity Doping of Bulk Materials // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7, № 3. P. 1845–1849.
83. Moreels I. et al. Composition and Size-Dependent Extinction Coefficient of Colloidal PbSe Quantum Dots // *Chemistry of Materials.* 2007. Vol. 19, № 25. P. 6101–6106.
84. Morris-Cohen A.J. et al. Chemical, Structural, and Quantitative Analysis of the Ligand Shells of Colloidal Quantum Dots // *Chemistry of Materials.* 2013. Vol. 25, № 8. P. 1155–1165.
85. Guzelturk B. et al. Amplified Spontaneous Emission and Lasing in Colloidal Nanoplatelets // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8, № 7. P. 6599–6605.
86. Lhuillier E. et al. Two-Dimensional Colloidal Metal Chalcogenides Semiconductors: Synthesis, Spectroscopy, and Applications // *Acc Chem Res.* 2015. Vol. 48, № 1. P. 22–30.
87. Shinada M., Sugano S. Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors. I. Bound and Unbound Exciton Absorption // *J Physical Soc Japan.* 1966. Vol. 21, № 10. P. 1936–1946.
88. Chemla D.S., Miller D.A.B. Room-temperature excitonic nonlinear-optical effects in semiconductor quantum-well structures // *Journal of the Optical Society of America B.* 1985. Vol. 2, № 7. P. 1155–1173.
89. Eychmüller A. Structure and Photophysics of Semiconductor Nanocrystals // *J Phys Chem B.* 2000. Vol. 104, № 28. P. 6514–6528.
90. Tu C.W. et al. Properties of (Al,Ga)As/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy with growth interruption // *J Cryst Growth.* 1987. Vol. 81, № 1–4. P. 159–163.
91. Brumberg A. et al. Material Dimensionality Effects on Electron Transfer Rates Between CsPbBr<sub>3</sub> and CdSe Nanoparticles // *Nano Lett.* 2018. Vol. 18, № 8. P. 4771–4776.

92. Protesescu L. et al. Atomistic description of thiostannate-capped CdSe nanocrystals: Retention of four-coordinate SnS<sub>4</sub> motif and preservation of Cd-rich stoichiometry // *J Am Chem Soc.* 2015. Vol. 137, № 5. P. 1862–1874.
93. Hostetler M.J., Stokes J.J., Murray R.W. Infrared spectroscopy of three-dimensional self-assembled monolayers: N-alkanethiolate monolayers on gold cluster compounds // *Langmuir.* 1996. Vol. 12, № 15. P. 3604–3612.
94. Zherebetsky D. et al. Hydroxylation of the surface of PbS nanocrystals passivated with oleic acid // *Science (1979).* 2014. Vol. 344, № 4. P. 6190–6200.
95. Fritzing B. et al. In situ observation of rapid ligand exchange in colloidal nanocrystal suspensions using transfer NOE nuclear magnetic resonance spectroscopy // *J Am Chem Soc.* 2009. Vol. 131, № 8. P. 3024–3032.
96. Fritzing B. et al. Utilizing self-exchange to address the binding of carboxylic acid ligands to CdSe quantum dots // *J Am Chem Soc.* 2010. Vol. 132, № 29. P. 10195–10201.
97. Gomes R. et al. Binding of phosphonic acids to CdSe quantum dots: A solution NMR study // *Journal of Physical Chemistry Letters.* 2011. Vol. 2, № 3. P. 145–152.
98. Lingley Z., Lu S., Madhukar A. A high quantum efficiency preserving approach to ligand exchange on lead sulfide quantum dots and interdot resonant energy transfer // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 7. P. 2887–2891.
99. Hostetler M.J., Templeton A.C., Murray R.W. Dynamics of place-exchange reactions on monolayer-protected gold cluster molecules // *Langmuir.* 1999. Vol. 15, № 11. P. 3782–3789.
100. Fedin I., Talapin D. V. Probing the surface of colloidal nanomaterials with potentiometry in situ // *J Am Chem Soc.* 2014. Vol. 136, № 32. P. 11228–11231.
101. Yao Y. et al. Metal-Halide-Ligated Cadmium Selenide Quantum Belts by Facile Surface Exchange // *Chemistry of Materials.* 2018. Vol. 30, № 8. P. 2848–2857.
102. Wang F. et al. Two-dimensional semiconductor nanocrystals: Properties, templated formation, and magic-size nanocluster intermediates // *Acc Chem Res.* 2015. Vol. 48, № 1. P. 13–21.
103. Sandrine Ithurria et al. Halide Ligands To Release Strain in Cadmium Chalcogenide Nanoplatelets and Achieve High Brightness // *ACS Nano.* 2019. Vol. 13, № 5. P. 5326–5334.

104. D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. 1971. Vol. 5, № 12. P. 4709–4714.
105. Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J Electron Spectros Relat Phenomena. 1976. Vol. 8, № 2. P. 129–137.
106. Bouet C. et al. Synthesis of zinc and lead chalcogenide core and core/shell nanoplatelets using sequential cation exchange reactions // Chemistry of Materials. 2014. Vol. 26, № 9. P. 3002–3008.
107. Beberwyck B.J., Surendranath Y., Alivisatos A.P. Cation exchange: A versatile tool for nanomaterials synthesis // Journal of Physical Chemistry C. 2013. Vol. 117, № 39. P. 19759–19770.
108. Douglas R. Nevers et al. Mesophase Formation Stabilizes High-Purity Magic-Sized Clusters // J. Am. Chem. Soc. 2018. P. 3652–3662.