

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

На правах рукописи

Куртина Дарья Андреевна

**ХИРАЛЬНЫЕ АТОМАРНО-ТОНКИЕ СТРУКТУРЫ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ И МЕДИ:
СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

1.4.15. Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Васильев Р.Б.

Москва – 2025

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

НС – наноструктура

МС – монослой

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

КД – круговой дихроизм

МКД – магнитный круговой дихроизм

FTIR – ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием

Cys – L-цистеин

AcCys/ACC – N-ацетил-L-цистеин

OlCys – L-олеоилцистеин

Ala – L-аланин

Phe – L-фенилаланин

Ac – ацетатная группа

OA – олеиновая кислота

TOP – триоктилфосфин

ТГФ – тетрагидрофуран

ЛН – легкие дырки (light holes)

НН – тяжелые дырки (heavy holes)

SO – спин-орбитально отщепленные дырки (spin-orbital splitting)

CB – зона проводимости (conduction band)

VB – валентная зона (valence band)

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	2
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АІІВІ.....	10
1.1. <i>Размерные эффекты в электронных свойствах.....</i>	10
1.2. <i>Оптические свойства.....</i>	12
1.3. <i>Роль лигандов в свойствах наночастиц.....</i>	16
2. СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ АІІВІ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ.....	18
2.1. <i>Кинетические и термодинамические аспекты синтеза.....</i>	19
2.2. <i>Синтез анизотропных наночастиц АІІВІ.....</i>	21
2.3. <i>Роль лиганда в синтезе наночастиц.....</i>	23
3. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ.....	26
4. ХИРАЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОСТРУКТУРЫ.....	28
5. ВЫВОДЫ ИЗ ОБЗОРА ЛИТЕРАТУРЫ.....	29
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	32
1. УСТАНОВКА ДЛЯ СИНТЕЗА.....	32
2. РЕАКТИВЫ.....	32
3. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА.....	33
3.1. <i>Синтез атомарно-тонких структур CdSe.....</i>	33
3.2. <i>Синтез протяженных атомарно-тонких структур CdSe.....</i>	33
3.3. <i>Обмен лигандов на поверхности атомарно-тонких структур CdSe, CdTe.....</i>	34
3.4. <i>Синтез атомарно-тонких структур селенида меди.....</i>	35
4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	36
1. <i>Спектроскопия поглощения и люминесценции.....</i>	36
2. <i>Рентгеновская дифракция.....</i>	36
3. <i>Просвечивающая электронная микроскопия.....</i>	37
4. <i>Растровая электронная микроскопия.....</i>	37
5. <i>Атомно-силовая микроскопия.....</i>	37
6. <i>Инфракрасная спектроскопия.....</i>	37
7. <i>Спектроскопия кругового дихроизма.....</i>	38
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	39
1. ОСОБЕННОСТИ КОЛЛОИДНОГО СИНТЕЗА ДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР.....	39
1.1. <i>Рост атомарно-тонких структур CdSe.....</i>	40
1.2. <i>Рост протяженных атомарно-тонких структур CdSe.....</i>	42
1.3. <i>Рост атомарно-тонких структур CdTe.....</i>	44
1.4. <i>Обмен лигандов на поверхности атомарно-тонких структур CdSe, CdTe.....</i>	45
1.4.1. <i>Тиолатные лиганды.....</i>	45
1.4.2. <i>Карбоксилатные лиганды.....</i>	53
2. МОРФОЛОГИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА.....	61
2.1. <i>Атомарно-тонкие структуры с лигандами олеиновой кислоты на поверхности.....</i>	61
2.2. <i>Атомарно-тонкие структуры с лигандами насыщенных карбоновых кислот на поверхности.....</i>	65
2.3. <i>Атомарно-тонкие структуры с хиральными лигандами на поверхности.....</i>	69
3. ОПТИЧЕСКИЕ И ХИРОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	78
3.1. <i>Оптические свойства атомарно-тонких структур с лигандами олеиновой кислоты на поверхности.....</i>	80
3.2. <i>Оптические свойства атомарно-тонких структур с лигандами насыщенных карбоновых кислот на поверхности.....</i>	81
3.3. <i>Оптические и хироптические свойства атомарно-тонких структур с хиральными лигандами на поверхности.....</i>	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	118
ВЫВОДЫ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123

ВВЕДЕНИЕ

Хиральность — это фундаментальное свойство асимметрии в природе, при котором объект не совпадает со своим зеркальным отражением. Это явление универсально проявляется на масштабах от субатомных частиц до галактик. Хиральные материалы обладают широкими перспективами применения в химии, биохимии, биологии (например, для энантиоселективного разделения и асимметрического синтеза), медицине, оптике, фотонике и оптоэлектронике.

Современные оптоэлектронные устройства с круговой поляризацией света обычно требуют вспомогательных оптических компонентов — линейных поляризаторов и четвертьволновых пластинок. Такой подход ограничен низкой эффективностью, высокой стоимостью и сложной конструкцией, что затрудняет интеграцию и гибкость устройств. Как правило, хиральные соединения являются органическими, а неорганические хиральные объекты представлены небольшой группой, включая кварц, теллур и α -HgS с винтовой осью в структуре. При этом большинство ключевых полупроводниковых свойств присущи именно неорганическим материалам. Предложенные в последнее время хиральные полупроводниковые наноструктуры с зеркальной асимметрией, объединяющие органические и неорганические блоки, являются перспективными кандидатами для ряда приложений: хиральное зондирование, асимметричный катализ, разделение энантиомеров, биомедицинские задачи, а также генерация и детектирование циркулярно-поляризованного света, в том числе для идентификации раковых клеток [1-7]. В последние годы появились новые направления, такие как преобразователи заряда в спин, механически настраиваемые хиральные метаповерхности, спиновые светоизлучающие диоды с множественными квантовыми ямами и другие [8-10].

В данной работе выбран новый класс двумерных наноструктур соединений типа AПBVI, получаемых методом коллоидного роста, в качестве платформы для создания хиральных полупроводниковых структур. Эти атомарно-тонкие полупроводники, разработанные в том числе в нашей научной группе, дополняют семейство двумерных материалов на базе эксфолиированных слоистых соединений (таких как графен, MoS₂ и др.). Коллоидные двумерные наноструктуры обладают выраженными экситонными свойствами при комнатной температуре и потенциалом для применения в

светоизлучающих устройствах, фотогальванических преобразователях, быстродействующих фотодетекторах и фототранзисторах [11-13].

В отличие от эксфолиированных слоистых материалов, атомарно-тонкие структуры характеризуются ковалентно модифицированной границей раздела полупроводник/лиганд, что критично для индуцирования хирального состояния через связывание с хиральными лигандами [14,15].

Коллоидный рост данных наноструктур с толщиной в один монослой по своим возможностям сравним с методами молекулярно-лучевой эпитаксии, но предоставляет преимущество в виде модификации поверхности органическими лигандами. Использование хиральных органических лигандов с асимметричным окружением атома углерода вызывает хиральные возмущения в атомарно-тонком полупроводниковом ядре наноструктуры. Такие гибридные органо-неорганические объекты являются новыми и требуют разработки эффективных методов синтеза, что и составляет научную новизну предлагаемой работы.

Целью исследования является создание в коллоидных системах хиральных атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия и меди с сильным диссимметричным взаимодействием с право- и лево-поляризованными фотонами.

Объектами исследования являются:

- атомарно-тонкие структуры на основе CdSe толщиной 2 и 3 монослоя (МС) или 0.6 и 0.9 нм, где за монослой принимается пара атомных плоскостей Cd и Se, а также атомарно-тонкие структуры на основе CdTe толщиной 3МС с органическими лигандами L различной природы, координированными на поверхности, включая энантиомерно чистые хиральные лиганды (олеиновая кислота/OA, L-цистеин/Cys, N-ацетил-L-цистеин/AcCys, L-олеоилцистеин/OlCys, L-аланин/Ala, L-фенилаланин/Phe, насыщенные карбоновые кислоты/C1-C17), общую формулу наноструктур можно записать как $[Cd_{n+1}X_nL_2]_{\infty}$, где X – халькоген, n – число атомных плоскостей.

- атомарно-тонкие структуры на основе Cu_2Se , полученные в результате катионного обмена катионов кадмия на катионы меди (I) в наноструктурах $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$, общую формулу которых можно представить в виде $[Cu_{2(n+1)-\delta}Se_nL_2]$, где L – хиральный лиганд N-ацетил-L-цистеин.

Научная новизна состоит в том, что в работе решается важная задача химии твердого тела по разработке подходов к получению нового класса полупроводниковых наноматериалов – хиральных атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия и меди.

В ходе работы:

- впервые получены хиральные атомарно-тонкие структуры на основе CdSe (толщиной 2 и 3 монослоя) и CdTe (толщиной 3 монослоя), покрытые лигандами L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина с сильным взаимодействием с право- и лево-поляризованными фотонами. Установлены различные знаки кругового дихроизма для лигандов L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина, подтвержденные различной координацией этих лигандов на базальных плоскостях наноструктур. Впервые показано сохранение люминесценции для наноструктур халькогенидов кадмия с тиолатными лигандами N-ацетил-L-цистеина;

- впервые получены атомарно-тонкие наноструктуры на основе CdSe толщиной два монослоя, покрытые L-аланином и L-фенилаланином в качестве модельных хиральных лигандов без тиолатной группы. Разработан новый двухэтапный подход для полной замены нативных лигандов олеиновой кислоты на хиральные аминокислоты в базальных плоскостях;

- впервые установлено влияние диэлектрической проницаемости растворителя на величину фактора диссиметрии хиральных атомарно-тонких структур на основе CdSe (толщиной 2 и 3 монослоя) с лигандами N-ацетил-L-цистеина. При уменьшении диэлектрической проницаемости от 170 до 20 фактор диссиметрии возрастает на порядок и достигает 0.02, что на 3 порядка превышает значение фактора диссиметрии для хиральных квантовых точек и является рекордным значением для хиральных полупроводниковых наночастиц соединений АІІВVI.

Практическая значимость продиктована необходимостью разработки методов синтеза и установления закономерностей хирооптических свойств хиральных полупроводниковых структур халькогенидов кадмия для оптических и поляризационных применений. Полученные хиральные атомарно-тонкие структуры могут быть использованы для создания детекторов фотонов с круговой поляризацией и излучателей циркулярно-поляризованного света в фотонике. Разработанные методы синтеза позволяют получать атомарно-тонкие структуры соединений АІІВVI с

двумерными электронными свойствами, выраженными экситонными переходами и узкими полосами поглощения и люминесценции. Найденные закономерности хироптических свойств и их взаимосвязи с составом наноструктур и координацией лигандов на их поверхности могут быть использованы для получения гибридных наноматериалов с высокими значениями диссимметрии во взаимодействии с право- и лево-поляризованными фотонами.

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, в том числе с нанометровым разрешением, при определении состава, морфологии, размеров, структуры и оптических свойств полученных наноструктур. Проводился последовательный анализ состава, структуры, морфологии и размеров полученных наноструктур набором методов ПЭМ, ПЭМВР, РЭМ, СЭМ, STEM-EDX, рентгеновской и электронной дифракции, ИК-спектроскопии. Полученные данные сопоставлялись с результатами анализа оптических и хироптических свойств комплексом спектроскопических методов, включая спектроскопию поглощения, спектроскопию люминесценции и возбуждения люминесценции, а также спектроскопию кругового дихроизма.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Присоединение энантиомеров лигандов X-типа к базальным поверхностям атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия приводит к появлению интенсивного кругового дихроизма в экситонной подсистеме двумерных LH и HH экситонов.

2. Выявленные взаимосвязи между условиями воспроизводимого синтеза, составом и толщиной полупроводникового ядра атомарно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия, составом лигандов на их поверхности и оптическими и хироптическими свойствами экситонных возбуждений – спектральным положением и шириной экситонных полос, знаками и интенсивностью полос кругового дихроизма, фактором диссимметрии.

3. Изменение координации энантиомерных лигандов X-типа на базальных катионных поверхностях атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия приводит к изменению хироптических свойств экситонных возбуждений, относящихся к LH и HH экситонам.

4. Катионное замещение Cd(II) на Cu(I) в атомарно-тонких структурах селенида кадмия возможно с сохранением двумерной морфологии и атомарной толщины и одновременным увеличением проводимости получаемых наноструктур.

Личный вклад автора включает в себя: критический анализ литературных данных, подбор условий для проведения экспериментов, синтез образцов, анализ свойств полученных образцов комплексом методов, обработка и обобщение результатов исследований, выполненных в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в 2018-2025 гг. лично автором. Часть результатов получена в рамках курсовых и дипломных работ Е.А. Кохановой, И.Г. Слободского и Ч. Цзиньхань, научным руководителем которых являлся автор. Часть инструментальных исследований выполнена при участии к.т.н. Абрамчука С.В. (ПЭМ), к. ф.-м. н. Табачковой Н.Ю. (ПЭМ), д.ф.-м.н. Милехина А.Г. (АСМ), к.ф.-м.н. Зайцева В.Б. (спектры люминесценции), Баранова О.Е. (спектры КД), к.х.н. Гаршев А.В. (STEM-EDX, ПЭМ) и д.х.н. Кнотько А.В. (дифрактограммы).

Работа выполнена в рамках научных исследований при поддержке РНФ по проектам № 22-13-00101 и 25-13-00416, а также при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина» (Грант №24-Ш06-11). Выполнение работы финансово поддержано соглашением о предоставлении из федерального бюджета гранта на проведение крупного научного проекта по приоритетным направлениям научно-технологического развития от 12 июля 2024 года № 075-15-2024-646.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.х.н., проф. Васильеву Р.Б., сотрудникам Факультета наук материалах и Кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за активную поддержку, ценные советы и обсуждение результатов, а также коллегам и соавторам за неоценимую помощь в выполнении диссертации.

Апробация работы.

Результаты работы представлены на 13 Всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов: VII Всероссийская конференция по наноматериалам (Москва, Россия, 18 мая 2020), Advanced Laser Technologies (ALT19

Прага, Чехия, 2019; ALT21 Москва, 2021), «Фотоника-2019» (Новосибирск, Россия, 27-31 мая 2019г.), «Мокеровские чтения» (Москва, Россия, 15-16 мая 2019), PCNSPA 2018 - Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications (Санкт-Петербург, Россия, 4-8 июня 2018), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019/2020/2021/2022/2023/2024/2025» (Москва, Россия), VII Всероссийский молодежный научный форум Наука будущего – наука молодых 2022 (Новосибирск 23 – 26 августа 2022), Всероссийская научная конференция с международным участием “Енисейская фотоника — 2022” (Красноярск 19 – 24 сентября), Школа-конференция с международным участием по оптоэлектронике, фотонике и наноструктурам Saint Petersburg OPEN 2023 (Санкт-Петербург 23 – 26 мая 2023), Невская фотоника - 2023 (Санкт-Петербург 09 - 13.10.2023), XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 17 – 20 октября 2023), «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, НТУ "Сириус" 07 – 09 ноября 2023), Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS-2024 (Москва, 23 — 26 апреля 2024).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 9 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index", а также в изданиях из перечня, рекомендованного Минобрнауки России, по соответствующим научным специальностям и отраслям наук.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 128 страницах, содержит 95 рисунка, 9 таблиц, 99 ссылки на литературные источники.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полупроводниковые наночастицы бинарных соединений АПВVI

1.1. Размерные эффекты в электронных свойствах

Квантово-размерный эффект в полупроводниках – это физическое явление, возникающее, когда по крайней мере одно из измерений материала (длина, ширина, высота) уменьшается до размеров, сопоставимых с длиной волны де Бройля для носителей заряда (электронов и дырок), значение обычно лежит в диапазоне от 1 до 10 нм. При таком режиме электронные состояния квантуются, что приводит к появлению зависимости оптических, электронных и химических свойств от размера частицы – эффектам, отсутствующим в объемных материалах. По мере уменьшения размеров расстояние между валентной зоной и зоной проводимости (запрещенная зона) увеличивается, поскольку кинетическая энергия замкнутой частицы увеличивается в соответствии с квантовой механикой, что приводит к синему сдвигу спектров поглощения и излучения (Рис. 1). При возбуждении электрон валентной зоны, переходящий в зону проводимости, испытывает сильные взаимодействия с оставшейся дыркой валентной зоны, возникающее при этом кулоновское притяжение и спин-обменная связь создают сильно ограниченные пары электрон-дырка (экситоны). При этом при высоких уровнях возбуждения в системе образуется множество экситонов, тесная близость между носителями заряда приводит к усилению многочастичных явлений, которые влияют на электронные и оптоэлектронные свойства [16].

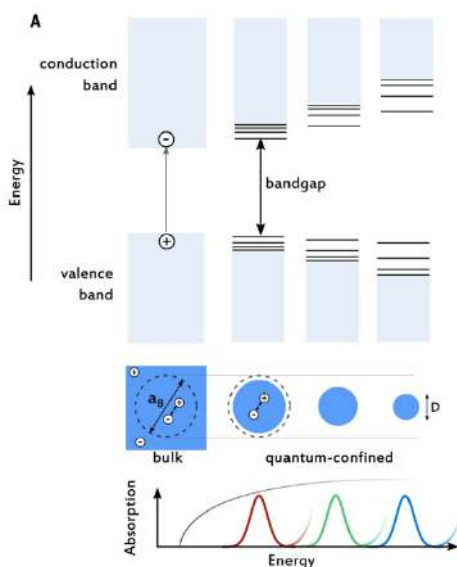


Рисунок 1. Схематичное изображение квантово-размерного эффекта [16].

Не только изменение размера, но и изменение формы наночастиц имеет влияние на их свойства. Квантово-ограниченные структуры могут быть ограничены по одному измерению (движение носителей заряда при этом происходит в оставшихся двух направлениях) – квантовые ямы (2D), по двум – квантовые проволоки или стержни (1D), или же по всем трем измерениям – квантовые точки (0D) [17]. В случае квантовой точки электроны и дырки обладают дискретной плотностью состояний, подобной плотности атомов (Рис. 2), для проволок и стержней наблюдается спад плотности внутри подзон.

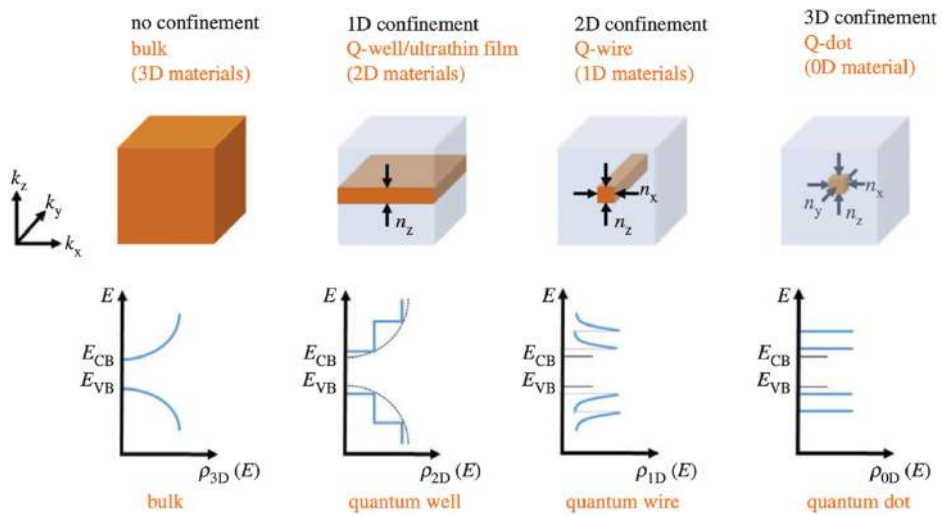


Рисунок 2. Схематическая иллюстрация нарушенной симметрии и функций плотности состояний в случаях 1D, 2D и 3D квантовых ограничений в материалах [17].

Рассмотрим подробнее случай квантовых ям. Общая форма плотности состояний, , в квантово-ограниченных структурах может быть получена из приближения эффективной массы , где , и с использованием этого , где . Что приводит к выражению для плотности состояний трехмерного материала:

$$\rho_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (1)$$

Для двумерного материала плотность состояний, напротив, зависит от уменьшения числа свобод для носителей заряда, главным образом, от , формально определяемого только k^2 , в отличие от зависимости k^3 в 3D (. Во всех случаях количество состояний на единицу пространства определяется коэффициентом спинового вырождения (2 для обеспечения двойной занятости в каждом состоянии разными спинами), умноженным на пространство, занимаемое k в разных измерениях, деленное на площадь, занимаемую каждым состоянием [18]. Используя выражение для

числа носителей заряда, ограниченных двумерным пространством, и применяя аналогичный подход, как и в трехмерном случае, получаем:

$$\rho_{2D}(E) = \sum_{i=1}^n \frac{m^*}{\pi \hbar^2} H(E - E_i), \quad (2)$$

где H - шаговая функция Хевисайда, равная нулю для отрицательных аргументов и единице для положительных. Для наглядности данные о соотношении размерности, квантового ограничения и дисперсии приведены в *таблице 1*.

Таблица 1. Соотношение размерности материалов, законов дисперсии и соответствующих плотностей состояний в низкоразмерных полупроводниках. Для случая трехмерного ограничения (квантовых точек) закон дисперсии формально не определяется ввиду отсутствия периодичности в разных направлениях [17].

Размерность	Дисперсия (кинетическая энергия)	Функция плотности состояний
0D	—	$\rho_{0D}(E) = 2\delta(E - E_C)$
1D	$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2)$	$\rho_{1D}(E) = \frac{1}{m^*\pi\hbar} \left(\frac{m^*}{2(E - E_C)} \right)^{1/2}$
2D	$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2)$	$\rho_{2D}(E) = \sum_{i=1}^n \frac{m^*}{\pi\hbar^2} H(E - E_C)$
3D	$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$	$\rho_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_C)^{1/2}$

Таким образом, квантовый эффект размера полупроводниковых наночастиц АПВІ приводит к дискретным электронным состояниям и зависящему от размера увеличению энергии запрещенной зоны, что позволяет осуществлять оптическую и электронную настройку в широком спектральном диапазоне, что отличается от их объемных аналогов. Это явление лежит в основе разработки передовых нанофотонных и оптоэлектронных устройств, использующих наноразмерные бинарные полупроводниковые материалы.

1.2. Оптические свойства

По своим электронным свойствам полупроводниковые атомарно-тонкие наночастицы АПВІ соответствуют эпитаксиальным квантовым ямам. Такие структуры наиболее типично описывается в первом порядке с допустимыми энергетическими состояниями частицы в потенциальной яме: основные энергетические уровни в яме определяются длиной короткой оси (L_z) и эффективной массой (m) в соответствии с уравнением

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL_z^2}, \quad (3)$$

которое имеет ряд решений для синусоидальной волны z [19]. Тогда в результате применения реалистичных барьеров с конечной энергией, которые создаются покрытием из органических лигандов на базальных поверхностях полупроводникового ядра, можно рассчитать аналогичные волновые функции для n энергетических уровней, они будут экспоненциально уменьшаться в области барьера (Рис. 3). Хотя уровни энергии дискретны вдоль короткой оси нанопластины (ее меньшего размера), носители заряда не ограничены боковыми плоскостями, следовательно, носители могут занимать подзоны с наименьшими энергиями (в точке Γ), определенные E_n и показанные пунктирными линиями на Рис. 3, что приводит к канонической ступенчатой плотности состояний (обсуждаемой ранее) с допустимыми межзонными переходами $\Delta n = 0$, допустимые внутризонные (или межподзональные) переходы имеют значение $\Delta n = 1$. На практике поглощение наноструктур на основе халькогенидов кадмия в видимом спектре зависит от $n = 1$ уровней, типичный спектр поглощения с математическим разложением представлен на Рис. 3б сверху. При этом $n = 2$ (и, по крайней мере, один из зарегистрированных $n = 3$) переходы, при их наличии, видны в ультрафиолетовом диапазоне (Рис. 3б) [20].

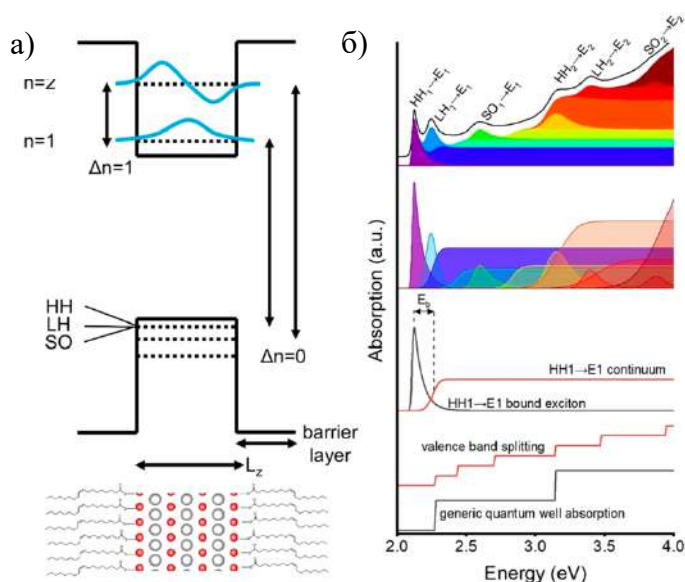


Рисунок 3. Электронная структура полупроводниковых квантовых ям. (а) Диаграмма энергетических уровней атомарно-тонких структур со схематичным изображением внизу; (б) Математическое разложение спектров поглощения для образца нанопластины CdSe на экситонные и континуальные характеристики поглощения на $n = 1$ и $n = 2$ уровнях [19].

Для оптических переходов атомарно-тонких структур АПВVI с прецизионным контролем толщины характерным является наличие в структуре валентной зоны

расщепления на зоны с тяжелыми дырками (heavy holes - HH), легкими дырками (light holes - LH) и спин-орбитальными (spin-orbital - SO) [11-13]. Каждая из этих валентных зон связана с непрерывным ступенчатым поглощением для данного перехода на n уровень энергии, как показано на *Рис. 3б* внизу. Уровнем с наибольшей энергией (с наибольшей эффективной массой) является полоса HH, за которой следует уровень LH, а через интервал, определяемый спин-орбитальной связью, – SO полоса.

Одним из наиболее значимых свойств атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия являются их исключительно узкие оптические характеристики (*Рис. 4а*) – значение полной ширины на половине высоты (FWHM) менее 10 нм, при этом практически полностью отсутствует Стоксов сдвиг между положениями максимумов поглощения и люминесценции. Форма полос люминесценции близка к профилю Лоренца, благодаря их прецизионно контролируемой толщине не наблюдается неоднородного уширения, и сигнал фотолюминесценции от одиночной наночастицы согласуется с сигналом, полученным от ансамбля [21].

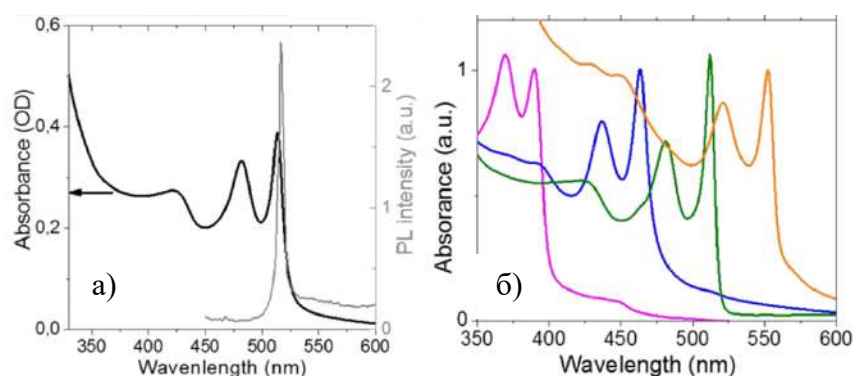


Рисунок 4. Характерные спектры оптического поглощения атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия на примере селенида кадмия. (а) Спектр поглощения (черный) и люминесценции (серый) для нанопластин CdSe с длиной волны нижнего по энергии максимума 512 нм; (б) Спектры поглощения нанопластин CdSe различной толщины с соответствующим изменением положения длины волны первого экситонного максимума (слева направо: 394 нм, 463 нм, 512 нм, 552 нм) [13].

С увеличением толщины атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия положения максимумов поглощения и, как следствие, люминесценции смещаются в красную область в соответствии с обсуждаемыми ранее принципами квантового ограничения. Однако, если для сферических объектов (квантовых точек) удастся добиться непрерывного изменения свойств, то для нанопластин вследствие прецизионного контроля толщины на атомарном уровне с помощью целого числа слоев положение максимумов уже не может контролироваться непрерывно (*Рис. 4б*).

Совокупность наночастиц с одинаковым максимумом в спектре поглощения принято называть популяцией. Различные популяции могут быть получены при варьировании условий синтеза (главным образом температуры) и соответствуют определенному количеству монослоев (монослой – МС – пара атомных плоскостей кадмия и халькогена); например, для селенида кадмия со структурой сфалерита экситонный максимум на 394 нм соответствует толщине 2 МС, 463 нм – 3 МС, 512 нм – 4 МС, 552 нм – 5 МС [13].

На Рис. 5а представлены типичные спектры поглощения для атомарно-тонких наночастиц кадмиевых халькогенидов. В видимой области у всех образцов наблюдаются две характерные полосы поглощения, однако в ультрафиолетовой зоне (200–400 нм) их тонкая структура отличается. Так, для CdSe в коротковолновой области выделяется только один ярко выраженный максимум, для CdS — два, а для CdTe — три [22–24]. Эти экситонные переходы (серии E_1 и E_2) связаны с переходами в L-точке зоны Бриллюэна, тогда как ранее обсуждавшиеся переходы E_0 отвечают переходам около точки Γ .

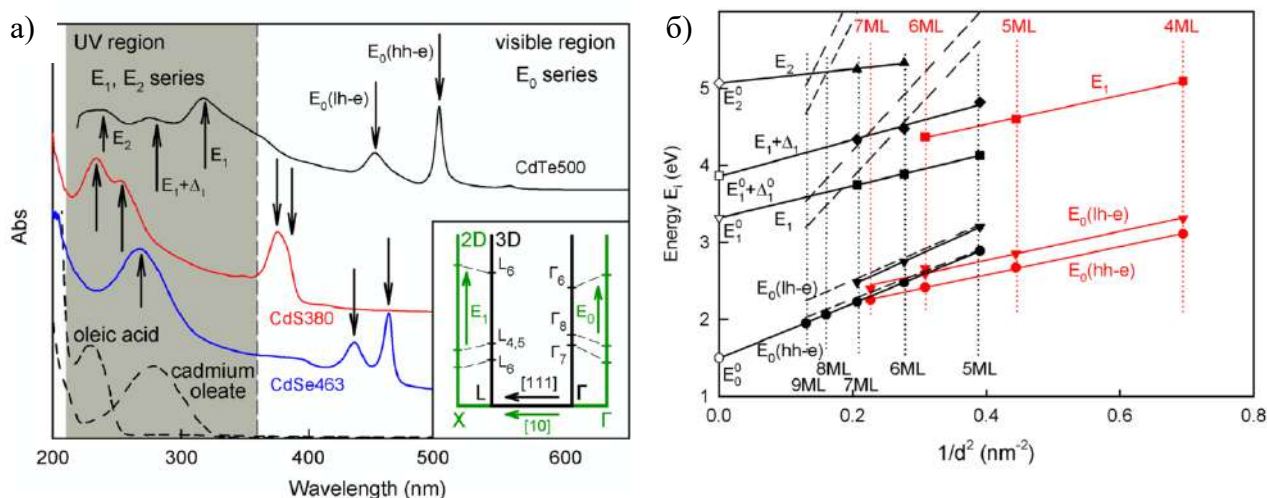


Рисунок 5. (а) Спектры поглощения для нанопластин CdTe (черный), CdS (красный) и CdSe (синий) [20]; (б) Зависимость энергий экситонных переходов от величины, обратной квадрату толщины d для нанопластин CdTe (черный цвет) и CdSe (красный цвет). Сплошные линии показывают линейные аппроксимации экспериментальных данных, пунктирные линии – энергии экситонов [20].

Линейная зависимость E_i от $1/d^2$ для всех серий экситонов подтверждает наличие эффекта квантового ограничения и соответствия электронных свойств атомарно-тонких структур эпитаксиальным квантовым ямам. Для наглядности данные о характеристиках экситонных полос поглощения по всем синтезированным атомарно-тонким структурам халькогенидов кадмия представлены в таблице 2.

Таблица 2. Информация об электронной структуре халькогенидов кадмия [25]

Соединение	Структура	Положение нижнего по энергии перехода (нм)	Количество монослоев	Ссылка на статью
CdSe	вюрцит	414	2	[11]
		448	3	
		517	4	
		573	5	
	сфалерит	394	2	[12],[13]
		463	3	
		512	4	
		550	5	
CdS	вюрцит	378	-	[22]
		416		
	сфалерит	328	4	[24]
		374	5	
		407	6	
CdTe	сфалерит	431	7	[23]
		428	2	
		500	3	
		556	4	

1.3. Роль лигандов в свойствах наночастиц

В отличие от коллоидных полупроводниковых нанокристаллов, для которых известно, что поверхностные лиганды регулируют абсолютные энергетические уровни валентных зон и зон проводимости, но, как правило, оказывают лишь незначительное влияние на ширину запрещенной зоны или эффективную массу, для атомарно-тонких структур ситуация в значительной степени меняется. Лигандный обмен коллоидных нанопластинок CdSe вызывает большие (до 300 МэВ) батохромные сдвиги как в межзонных, так и в межподзонных переходах [26]. На *Рис. 6а* показано изменение межзонного поглощения в нанопластинах CdSe толщиной 5,5 (5) монослоев при замещении исходного лиганда, присоединенного в процессе коллоидного синтеза, на различные карбоксилатные, тиолатные, фосфонатные лиганды, а также галоген-ионы (*Рис. 6б*). Фосфонатные лиганды демонстрируют наибольшее уменьшение ширины

запрещенной зоны, но наименьшее красное смещение энергий межподзонных переходов; галогенидные лиганды показали меньшее уменьшение ширины запрещенной зоны, но большие красные смещения межподзонных переходов; тиолаты занимают промежуточное положение. Аналогичная специфичность наблюдается в дырочных состояниях, что подразумевает зависящее от лиганда искривление валентной зоны в качестве дополнительного фактора, приводящего к оптическим изменениям. Хотя лиганды обычно рассматриваются как лимитирующая оболочка, они могут оказывать электронное воздействие того же порядка, что и неорганические оболочки, хотя происхождение этого влияния иное. Ранее это явление объяснялось уширением короткой оси в кристаллической решетке нанопластины под действием поверхностных напряжений и сопутствующей делокализацией носителей заряда. Но изучение межподзонных переходов и энергетического расстояния между состояниями тяжелых и легких дырок показывает, что одной делокализации недостаточно для объяснения наблюдаемой картины, хотя она, несомненно, играет важную роль.

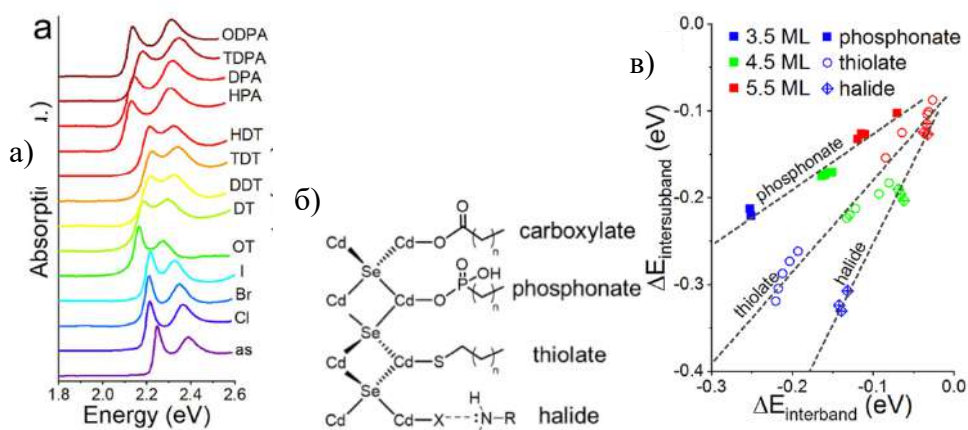


Рисунок 6. (а) Спектры поглощения для нанопластин CdSe толщиной 5,5МС в видимом диапазоне в исходном виде (“as”) и с заменой лиганда различными реагентами: хлорид (Cl), бромид (Br), йодид (I), 1-октантиол (OT), 1-декантиол (DT), 1-додекантиол (DDT), 1-тетрадекантиол (TDT), 1-гексадекантиол (HDT), 1-гексилфосфоновая кислота (HPA), 1-децилфосфоновая кислота (DPA), 1-тетрадецилфосфоновая кислота (TDPA) и 1-октадецилфосфоновая кислота (ODPA) [26]; (б) Используемые в рамках работы лиганды [26]; (в) Диаграмма рассеяния изменений межзонной энергии, определенная по первому экситонному максимуму поглощения по сравнению с синтезированными образцами с карбоксилатными лигандами, в зависимости от изменения энергии межподзонного электронного перехода. Образцы толщиной 3МС обозначены синими символами, 4,5 МС - зелеными символами и 5,5 МС - красными символами; образцы с фосфонатной заменой обозначены заштрихованными квадратами; образцы с тиолатной заменой - пустыми кругами; и образцы с галогенидной заменой – ромбами [26].

Таким образом, для нанопластинок химия поверхностных лигандов является не только инструментом для регулирования абсолютного энергетического уровня проводимости и валентных зон, но и альтернативным способом создания зон с преимущественным распределением электронов или дырок, который обычно достигается с помощью неорганических оболочек и гетероструктур.

2. Синтез полупроводниковых наночастиц AIBVI в коллоидных системах

Как уже упоминалось, свойства полупроводниковых наночастиц в значительной мере зависят от их формы, размера, физического состояния, а также от присутствия или отсутствия остатков стабилизатора в системе. Эти параметры изменяются в зависимости от выбранного метода синтеза, которые разделяются на физические и химические. К физическим методам относятся молекулярно-лучевая эпитаксия, а также физическое либо химическое осаждение из газовой фазы. Главная особенность этих методов — возможность прецизионного управления составом и концентрацией синтезируемого материала, однако требуют длительной стадии пробоподготовки, увеличенного времени проведения измерений, а также связаны с большими финансовыми затратами. Среди химических способов можно выделить гидротермальный метод, золь-гель технологию и, наконец, коллоидный синтез. По сравнению с другими методами, последний обладает рядом преимуществ:

- возможность одновременного получения большого количества наночастиц в одной колбе;
- формирование наночастиц с узким распределением по размеру (монодисперсность);
- экономическая эффективность (не требует сложных дорогих установок);
- контроль над процессом роста наночастиц (возможность варьирования реактивов);
- качественная пассивация поверхности (свободный доступ стабилизатора в процессе синтеза);
- удобство последующего выделения и очистки.

2.1. Кинетические и термодинамические аспекты синтеза

С точки зрения термодинамики, образование частицы (зародыша) новой, более стабильной фазы сопровождается появлением поверхности раздела между старой и новой фазами площадью S , с которой связана поверхностная энергия $S\sigma$. При этом происходит уменьшение энергии системы за счёт образования новой фазы с более низким химическим потенциалом. Таким образом, изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша новой фазы можно представить как сумму двух составляющих — объёмного выигрыша по энергии и поверхностных затрат:

$$\Delta G = S\sigma - \frac{V}{V_m}\Delta\mu, \quad (4)$$

где S — площадь поверхности образующейся частицы, σ — удельная поверхностная энергия, V — объём образующейся частицы, V_m — молярный объём осаждаемого компонента, $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов при переходе от исходной фазы, находящейся в метастабильном состоянии, к новой более стабильной фазе.

Если принять для простоты расчетов, что зародыш имеет сферическую форму, то выражение (4) приобретает следующий вид:

$$\Delta G = 4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta\mu}{V_m}, \quad (5)$$

Как можно заметить, второе слагаемое при увеличении r растет быстрее первого, что говорит о наличии максимума на графике зависимости ΔG образования частиц от радиуса частицы r (Рис. 7):

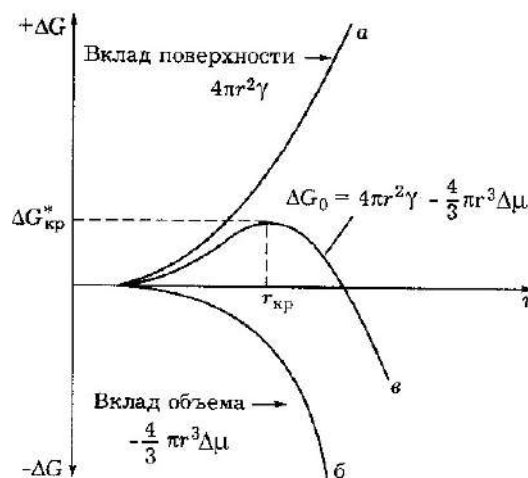


Рисунок 7. Изменение свободной энергии Гиббса: а) увеличение из-за роста межфазовой поверхности, б) уменьшение из-за фазового превращения, в) результирующее изменение ΔG [27]

Радиус, соответствующий этому максимуму, определяет размер критического зародыша новой фазы и равен:

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{\Delta\mu}. \quad (6)$$

Если радиус формирующейся частицы превышает критическое значение, то дальнейший рост зародыша становится термодинамически выгодным, поскольку химический потенциал вещества в новой фазе ниже, чем в исходной. В противном случае, если радиус частицы меньше критического, преимущественным процессом является её растворение, так как рост такой частицы не способствует снижению свободной энергии системы.

Рост из пересыщенного раствора

Как показано на *Рис. 8а*, скорость роста наночастиц зависит от их размера. Начиная с критического размера, скорость роста становится положительной, что свидетельствует о термодинамической стабильности наночастиц данного размера (отрицательная скорость роста говорит о растворении частицы). Для наночастиц, превышающих критический размер, можно выделить два режима роста, зависящих от концентрации мономера: при высокой концентрации быстрее растут наночастицы меньшего размера, тогда как при низкой концентрации мономера преимущество в скорости роста получают наночастицы с большим размером.

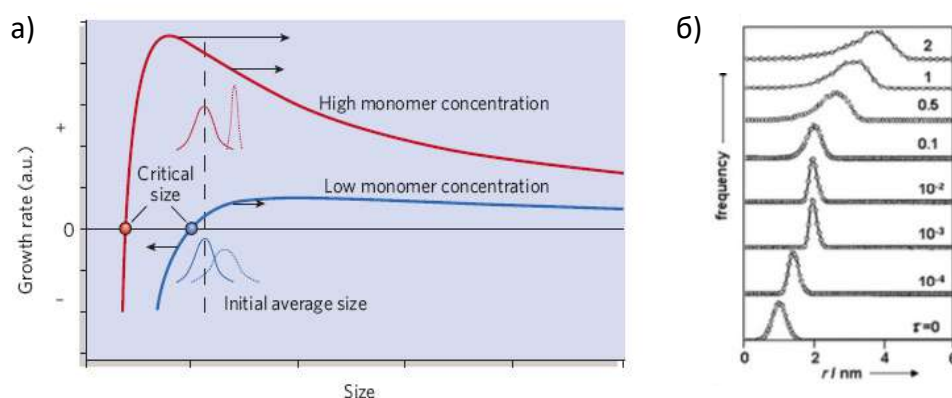


Рисунок 8. (а) Зависимость скорости роста наночастиц от их размера [28]; (б) зависимость распределения наночастиц по размерам от времени [29]

На *Рис. 8б* показано изменение распределения наночастиц по размерам во времени. В процессе роста можно выделить два периода. Первый характеризуется

быстрым увеличением среднего радиуса и сужением распределения по размерам, что объясняется высоким уровнем пересыщения, когда средний радиус зародышей r_0 гораздо меньше среднего радиуса наночастиц r , и все частицы находятся в так называемой «области фокусировки». Во втором периоде наблюдается резкое замедление темпов роста и расширение распределения по размерам. Это связано с быстрым расходом мономера в первом периоде и, как следствие, с низким уровнем пересыщения. На заключительном этапе начинается оствольдовское созревание, о котором упоминалось ранее. Таким образом, процесс роста наночастиц и их размерное распределение можно контролировать, в том числе путем введения дополнительного количества мономера для поддержания фокусировки.

2.2. Синтез анизотропных наночастиц АПВVI

Подходы, применяемые для синтеза сферических полупроводниковых нанокристаллов, применимы и для получения одномерных или двумерных структур, образование которых также начинается с нанокристаллов. Поверхность образующихся кристаллов-зародышей состоит из «неравнозначных» плоскостей: отличается мотив расположения атомов на них. При надлежащем подборе стабилизаторов удастся селективно «заблокировать» некоторые плоскости для доступа прекурсоров, и тем самым исключить дальнейшее увеличение размеров кристалла по одному из направлений. При этом выбираются лиганды, проявляющие высокое «сродство» к тем или иным плоскостям поверхности, которые понижают их энергию и реакционную способность [30]. В настоящей работе мы рассмотрим квантовые ямы CdSe, основанные на кристаллах со структурой сфалерита (кубическая элементарная ячейка).

В 2008 году S.Ithurria и B.Dubertret описали синтез таких частиц с использованием миридата кадмия и селеносодержащего прекурсора. Прекурсоры были помещены в дегазированный неполярный растворитель (октадецен), после чего смесь была нагрета до 240°C без прекращения дегазации; в процессе нагревания в смесь был добавлен ацетат кадмия. В результате образовалась коллоидная система, содержащая как квантовые точки, так и квантовые ямы CdSe (это было доказано просвечивающей электронной микроскопией). Исследователи установили, что именно присутствие ацетат-иона приводит к получению квантовых ям (nanoplatelets), причем вовсе не обязательно применять ацетат кадмия: использовались ацетаты натрия, цинка,

марганца (II), кобальта (II), магния, и вне зависимости от используемой соли полученные квантовые ямы содержали только кадмий и селен. Авторы отмечают, что спектр поглощения и фотолюминесценции данных структур значительно отличается от спектров квантовых точек CdSe (например, очень мал стоксов сдвиг). Более того, зависимость положения экситонных максимумов от толщины структуры хорошо описывается теоретическим уравнением, полученным из модели одномерной бесконечной потенциальной ямы. Отмечается также, что полученные квантовые наноллисты могут сворачиваться в «свитки», то есть в плоскости возникает напряжение, которое система стремится компенсировать [11].

В 2010 году те же исследователи изучили структуру и механизм формирования квантовых ям более детально методами спектроскопии поглощения и люминесценции, а также просвечивающей электронной микроскопии. Синтез проводился способами, похожими на описанный ранее, но в этот раз в качестве стабилизатора использовалась олеиновая кислота. Было установлено, что «рост» квантовых ям начинается с «обычных» нанокристаллов диаметром около двух нанометров. Зародыши «расширяются» путем последовательного присоединения к ним прекурсоров («мономеров») (механизм 2 на рисунке 9) со стороны «узких» граней. Не происходит сборка маленьких квантовых ям в большие, хотя такой механизм встречается у 2D-структур другого состава.

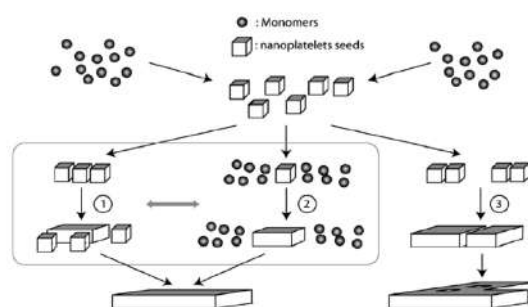


Рисунок 9. Возможные механизмы образования квантовых ям CdSe. Исследователи считают наиболее вероятным механизм под цифрой 2 (последовательное присоединение мономеров к граням имеющихся ям). Шариками обозначены мономеры-прекурсоры, кубиками – зародыши квантовых ям [12].

С помощью методов микроскопии и электронной дифракции авторы установили, что верхняя и нижняя плоскости квантовой ямы перпендикулярны направлению [001], а «края» ямы перпендикулярны направлениям [100] и [010] в кристаллографической системе координат (Рис. 10). Это являет собой некоторую аномалию, так как в

кубической структуре (сфалерит) все эти направления равнозначны (предполагается, что потеря симметрии происходит на стадии формирования зародышей).

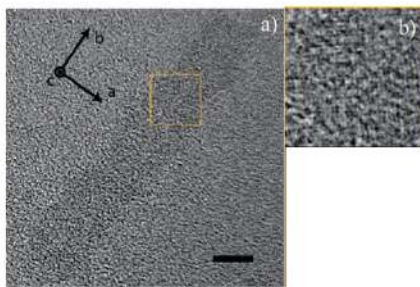


Рисунок 10. а) Снимок квантовой ямы CdSe, полученный с помощью просвечивающей электронной спектроскопии. Бар соответствует 5 нм. б) Увеличенный снимок области, обведенной желтым квадратом [12].

Измерение расстояний между квантовыми ямами, расположенными близко друг к другу, косвенно показало, что верхняя и нижняя плоскости покрыты молекулами олеиновой кислоты (ширина зазора совпала с удвоенной длиной молекулы кислоты), то есть олеиновая кислота – действительно лиганд на поверхности квантовой ямы [12].

Отмечается также, что незначительные вариации в методах синтеза позволяют контролировать толщину квантовых ям [11,12]. Например, было показано, что присутствие воды в системе (источником воды может быть кадмий-содержащий прекурсор – кристаллогидрат ацетата кадмия при неполно дегазации исходного раствора) понижает толщину квантовых ям. Такой же эффект достигается при поддержании разных температур при нуклеации (более низкая температура) и росте (более высокая температура) наночастиц.

2.3. Роль лиганда в синтезе наночастиц

Стабилизация поверхности

Образующиеся в результате реакции частицы нестабильны из-за большой доли поверхностных атомов, и, как следствие, высокой поверхностной энергии. Поэтому одним из немаловажных решений при синтезе наночастиц является выбор подходящего стабилизатора. Он должен не препятствовать их росту, предотвращать агрегацию и прочно связываться с поверхностью, пассивируя ее.

По сравнению с твердым телом, содержащим лишь небольшую концентрацию поверхностных атомов; которые вносят минимальный вклад в свойства материала, для любого наноматериала роль поверхности увеличивается, в конечном итоге становясь доминирующей. На наноуровне поверхности могут значительно изменять некоторые

свойства (например, растворимость или люминесценцию [31]) и генерировать совершенно новые эффекты (такие как поверхностный плазмонный резонанс [32] или каталитическая активность, зависящая от размера [33]).

Поверхности крупных кристаллов снижают свою энергию, удаляя поверхностные атомы от участков решетки в процессе реконструкции поверхности, также реакционную способность и энергию поверхности могут изменять посторонние молекулы (ПАВ или адсорбаты). Эти эффекты применимы и к наночастицам, хотя в существенной степени сложнее поддаются описанию. С другой стороны, химическая связь между поверхностным атомом наночастицы и присоединенной к поверхности молекулой аналогична связи между ионом металла и лигандом в координационном комплексе. Поэтому в дальнейшем мы будем использовать термин "поверхностные лиганды". Лигандный слой экранирует частицу от окружающей среды и контролирует кинетику зарождения и роста во время синтеза, влияет на оптические и электронные свойства наночастиц и обеспечивает стерическую или электростатическую стабилизацию коллоидного состояния. Реакции обмена расширяют сферы применения наноматериалов, позволяя заменять лиганды, оптимизированные для синтеза, на целевые, включая органические или неорганические ионы [34], кластеры [35] и полимеры [36].

Классификация лигандов

Взаимодействие между ядром наночастицы и лигандами может быть рационализировано с использованием классификации ковалентных связей [37], первоначально предложенной для координационных комплексов металлов и адаптированной для наночастиц Оуэном и его коллегами (*Рис. 11*) [38,39].

Согласно этой классификации, можно выделить три класса взаимодействия металл-лиганд, основанных на количестве вовлеченных электронов и идентичности донорных и акцепторных групп электронов (*Рис. 11*). Лиганды L-типа являются нейтральными двухэлектронными донорами с единственной электронной парой, которая координирует поверхностные атомы металлов. Амины (RNH_2), фосфины (R_3P) и оксиды фосфина (R_3PO) являются примерами лигандов L - типа. Лиганды X-типа в нейтральной форме имеют нечетное число электронов валентной оболочки, для образования двухэлектронной ковалентной связи требуется один электрон из участка поверхности наночастицы. Примеры лигандов X-типа: карбоксилаты (RCOO^-),

тиолаты (RS^-) и фосфонаты ($\text{RPO}(\text{OH})\text{O}^-$), а также неорганические ионы (такие как Cl^- , InCl^- , AsS_3^{3-}) или связанные пары ионов (например, NEt^4I^-) в неполярном растворителе. Еще одна группа - лиганды Z-типа, представителем которых является олеат кадмия, в отличие от описанных ранее являются акцепторами двух электронов.

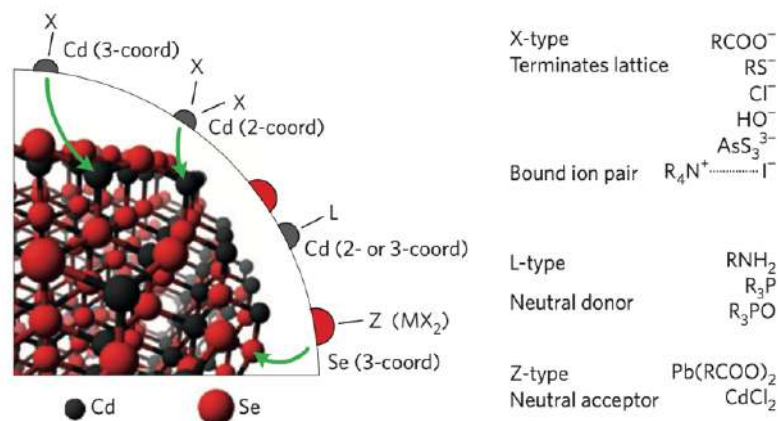


Рисунок 11. Классификация лигандов на поверхности наночастицы CdSe . Анионные лиганды X-типа связываются с поверхностными катионами, придавая электронейтральность богатым металлами граням наночастицы. Нейтральные лиганды-доноры электронов L-типа присоединяются к электрофильным металлическим участкам на стехиометрической грани. Нейтральные лиганды акцептора электронов Z-типа связываются с богатыми электронами недокоординированными атомами Se. Зеленые стрелки показывают яркие примеры таких атомов [39]

Обмен лигандов

Поверхностные лиганды с головной группой L - или X-типа и углеводородным хвостом обеспечивают возможность контроля кинетики зародышеобразования и роста наночастиц. Однако во многих случаях эти лиганды должны быть заменены другими, более подходящими для конечного применения. Обмен поверхностными лигандами напоминает реакции замещения в координационных комплексах [39]. Полярность растворителя и координирующая способность могут влиять на кинетику и механизм реакций обмена лигандами на поверхности. Как правило, стерическое скопление молекул в покрывающем слое способствует диссоциативному пути: связанный лиганд должен десорбироваться из наночастицы, прежде чем новый сможет войти из раствора и прикрепиться к поверхности. В неполярных растворителях все виды, участвующие в реакции обмена, должны быть электрически нейтральными. По этой причине лиганды L-типа быстро адсорбируются и десорбируются с поверхности нанокристаллов при комнатной температуре:



На завершение обмена лигандами влияет разница в сродстве лигандов к поверхности и количество входящих и уходящих лигандов. Сродство лиганда может быть описано с точки зрения электронных, энтропийных и стерических эффектов. Действие первых может быть объяснено с применением принципа жёстких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Классифицируя кислоты и основания Льюиса на "твердые" и "мягкие", теория предполагает, что сильные связи образуются в результате электростатического взаимодействия между твердыми кислотно-щелочными парами Льюиса и ковалентного взаимодействия между мягкими парами, в то время как слабое связывание наблюдается между членами противоположных групп. Связь золото-сера, классический пример надежной связи между мягкими видами, широко используется для прикрепления лигандов к поверхности наночастиц золота [30]. Напротив, твердые основания (например, лиганды с кислородсодержащими головными группами, такими как карбоксилаты) проявляют слабое сродство к нанокристаллам Au с мягкими поверхностными участками, но сильно связываются с более ионными решетками и более твердыми поверхностными участками, такими как ZnSe и CdSe.

Стерические эффекты также играют роль в прикреплении лигандов к поверхности: объемные трет-бутилтиолатные лиганды упаковываются на поверхности наночастиц CdSe на $\sim 2 \text{ нм}^{-2}$ при полном покрытии [40] по сравнению с упаковкой n-алкилтиолатных лигандов [41] на $\sim 4 \text{ нм}^{-2}$.

3. Полупроводниковые наноструктуры на основе халькогенидов меди

Коллоидные наночастицы стали универсальной платформой для оптоэлектроники благодаря сочетанию широкой спектральной перестраиваемости за счет квантового ограничения и широкого спектра материалов. Ключевым преимуществом этих НК перед существующими источниками света является присущая им надежность, а также способность обеспечивать узкое излучение. Эта характеристика, как правило, обусловленная низкой дисперсностью по размерам, особенно ценна в дисплеях, где достижение узкого спектра зеленого излучения является критическим требованием для достижения широкого спектра [42, 43]. Теперь, благодаря почти 40-летней оптимизации химического состава, размера, кроме того, можно хорошо контролировать форму. PbS - один из материалов, который лучше всего контролируется в инфракрасном диапазоне, достигает точности, близкой к точности монослоя, что соответствует разбросу размеров менее 5% [44]. Более того, среди

коллоидных наночастиц двумерные нанопластинки обладают самым узким настраиваемым спектральным излучением. В таких нанопластинках узость оптических характеристик обусловлена особым механизмом роста, который позволяет получить поверхность без неровностей площадью более тысяч нм^2 . Другие 2D-материалы, выращенные с помощью других механизмов, по своей природе не имеют узкой ширины линий. Примером этого является PbS. Сообщалось о синтезе с использованием октадецилксантогената свинца в качестве прекурсора, который позволяет получать наночастицы PbS, ширина линии излучения которых уже, чем у их сферических аналогов, но оптические свойства которых не поддаются настройке. Были предложены и другие способы синтеза, но полученные двумерные частицы демонстрируют ширину линии фотолюминесценции, аналогичную ширине линий, полученных для 0D нанокристаллов [44]. Таким образом, для достижения контроля роста в субмонослойном режиме необходимо либо найти новый способ синтеза, либо использовать в качестве шаблонов такие материалы, как нанопластины халькогенидов кадмия. В последнем случае для изменения состава может быть осуществлен катионообмен [45,46]. Этот процесс был впервые внедрен 20 лет назад и оказался востребованной стратегией синтеза наночастиц такой формы, состава и кристаллических фаз, которые пока не могут быть получены прямым синтезом. Цель состоит в том, чтобы сохранить анионную подрешетку при замене катионного каркаса, чтобы сохранить форму частиц и, в некоторой степени, кристаллическую структуру [47]. Первые исследования были проведены при замене CdSe на Cu^+ , но стали широко распространены вплоть до образования InP из Cu_3P или InAs из Cu_3As [48,49]. В ходе процесса, в то время как исходные катионы заменяются новыми, анионная подрешетка может быть дестабилизирована, что приводит к перестройке формы или изменению анионной подрешетки. Однако, очень важно избежать изменения формы, чтобы сохранить идеальность поверхности и, таким образом, получить оптимальные оптические характеристики. В качестве иллюстрации *Дабард и др.* указали, что медленный катионный обмен (проводимый при низкой температуре и с использованием объемного прекурсора) имеет решающее значение для получения двумерных нанопластин HgTe [47], сохраняя форму исходной частицы. Поскольку химический состав поверхности прекурсора и наночастиц сильно влияет на динамику обмена, становится критически важным рационально изучить, как химический состав

поверхности наночастиц влияет на процесс катионного обмена, в том числе влияние покрытия лигандами, а также длина алифатической цепи лигандов.

4. Хиральные наночастицы и наноструктуры

Хиральность — это уникальное явление, при котором структура или молекула не совпадает со своим зеркальным отражением. Помимо ключевой роли в биохимических и химических процессах, хиральность вызывает различные взаимодействия молекул и структур со светом с правой и левой круговой поляризацией. В последнее время особое внимание привлекают хиральные коллоидные наночастицы и наноструктуры, проявляющие круговой дихроизм (КД) — различное поглощение правой и левой круговой поляризации света — и оптическую активность, а также люминесценцию с круговой поляризацией. Такие хиральные наноструктуры имеют перспективное применение в биохимии, фотонике и оптоэлектронике, включая энантиоселективное разделение, асимметричный катализ, технологии отображения и спинтронику (например, спиновую селективность, индуцируемую хиральностью) [1–4].

Оптической активностью и круговым дихроизмом обладают также наночастицы с внутренней хиральностью материала, например, сульфид ртути. Для создания хиральных наночастиц из ахиральных полупроводников применяется индукция хиральности — возникновение оптической активности, вызванной хиральными лигандами. Это явление впервые обнаружили для наночастиц CdS, покрытых D- или L-пеницилламином. Позже аналогичные эффекты были подтверждены для наночастиц CdSe и CdTe с различными хиральными лигандами [50–53].

Размер и форма наночастиц играют важную роль в проявлении хиральных оптических свойств. Например, наночастицы CdSe с пеницилламиновыми лигандами демонстрируют размер-зависимую оптическую активность, при этом коэффициент диссимметрии (g -фактор) уменьшается с увеличением размера из-за снижения отношения поверхности к объему. При этом анизотропные наноструктуры способны повышать g -фактор: так, для наностержней CdSe с L/D-цистеиновыми лигандами было показано увеличения g -фактора с ростом анизотропии стержня. Дальнейшее возрастание оптической активности наблюдается у двумерных наноструктур, таких как коллоидные полупроводниковые нанопластинки, которые квантово-механически удерживают экситоны в одном измерении. В работах у нанопластинок CdSe толщиной

3–5 монослоев, покрытых L/D-цистеиновыми лигандами, был достигнут высокий коэффициент диссимметрии до 8×10^{-4} , значительно превышающий показатели для сферических наночастиц (около 10^{-5}) [54]. В работе ранее был достигнут рекордный для полупроводников AIBVI g-фактор в 3×10^{-3} у атомарно тонких наночастиц CdSe толщиной 2 монослоя, покрытых N-ацетил-L/D-цистеином [55].

При этом на величину g-фактора влияют тип хиральных лигандов, их плотность, а также особенности координации и связывания с наночастицами. В частности, для нанопластинок CdSe с L/D-цистеиновыми лигандами кристаллические структуры смеси вюрцита и цинка демонстрируют различную индуцированную хиральность с противоположными знаками. Гексагональная структура показывает в 10 раз более сильный CD-сигнал по сравнению с кубической, что объясняется разницей в дипольном моменте и поляризации.

Кроме того, малая толщина (всего несколько атомных слоев), двумерная электронная структура NPLS и плоские базисные плоскости с параметром решетки, не совпадающим с площадью связывания лигандов, вызывают сильное растяжение полупроводника. Это способствует плотной упаковке хиральных лигандов, чего не наблюдается у наночастиц с иной морфологией, изменяя взаимодействие между лигандом и полупроводником и влияя на координацию лигандов. Несмотря на достигнутые результаты, понимание взаимовлияния анизотропии, кристаллической структуры и координации лигандов в двумерных нанопластинках, которое приводит к высокой оптической активности и интенсивному CD-сигналу, остается сложной задачей.

5. Выводы из обзора литературы

В приведённом обзоре литературы рассмотрены основные свойства халькогенидов кадмия, включая проявление уникальных квантово-размерных эффектов в их оптических характеристиках. Среди прочих структур с квантовым ограничением именно атомарно-тонкие структуры привлекают особое внимание вследствие обладания узкими полосами поглощения и люминесценции, малым стоксовым сдвигом, высоким квантовым выходом, а также большой энергией связи экситонов. Среди методов получения подобных атомарно-тонких структур полупроводниковых соединений AIBVI коллоидный синтез представляется наиболее

перспективным и выгодным по стоимости и воспроизводимости, а также одним из самых вариативных в отношении условий проведения, что позволяет получить широкий класс соединений. Постсинтетическая обработка полученных в результате коллоидного синтеза наночастиц путем обмена лигандного слоя на их поверхности позволяет осуществлять тонкую подстройку функциональных свойств наноструктур под необходимые нужды, в том числе для получения оптически активных сред, обладающих поляризующей способностью. Кроме того, проведение катионного обмена в полупроводниковых структурах AIBVI позволяет получить атомарно-тонкие проводящие структуры с заданными свойствами. Эти особенности делают наночастицы халькогенидов кадмия особенно привлекательными для применения в приборах оптоэлектроники, в том числе в светоизлучающих устройствах, фотогальванических преобразователях, быстродействующих фотодетекторах и фототранзисторах.

В связи с вышеперечисленным в настоящей работе поставлена **цель**: создание в коллоидных системах хиральных атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия и меди с сильным диссимметричным взаимодействием с право- и лево-поляризованными фотонами.

Основные задачи исследования включают в себя:

1. Разработка и оптимизация методик синтеза атомарно-тонких структур на основе CdSe (с толщиной 2 и 3 монослоя) и CdTe (толщиной 3 монослоя) с протяжёнными латеральными размерами в коллоидной системе октадецен – ацетат кадмия – олеиновая кислота.
2. Разработка воспроизводимых методик обмена органических лигандов с карбоксилатной и тиолатной якорными группами на поверхности атомарно-тонких структур на основе халькогенидов кадмия, включая энантиомерно чистые хиральные лиганды.
3. Разработка методики катионного обмена катионов кадмия на катионы меди (I) в атомарно-тонких структурах на основе селенида кадмия с сохранением двумерной морфологии и анионной подрешетки и изучение функциональных свойств полученных атомарно-тонких структур на основе селенида меди.

4. Определение влияния условий синтеза на морфологию, химический состав, кристаллическую структуру полученных наноструктур с использованием комплекса взаимодополняющих методов.

5. Определение взаимосвязи оптических и хироптических свойств (спектральное положение экситонных полос, их уширение, спектральное положение полос кругового дихроизма, фактор диссимметрии кругового дихроизма) с размерами, составом, морфологией и кристаллической структурой полученных наноструктур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Установка для синтеза

В качестве установки для коллоидного синтеза использовалась стеклянная круглодонная колба (объемом 20 или 100 мл в зависимости от синтеза), которая помещалась в колбонагреватель с магнитной мешалкой. На дно колбы был помещен магнитный якорек для обеспечения непрерывного перемешивания реакционной смеси в процессе синтеза. Для обеспечения инертной атмосферы колба была закрыта крышкой из фторопласта с отверстиями для подвода аргона, термодпары и инъекции прекурсора. Схематичное изображение описанной установки представлено на Рис.12.

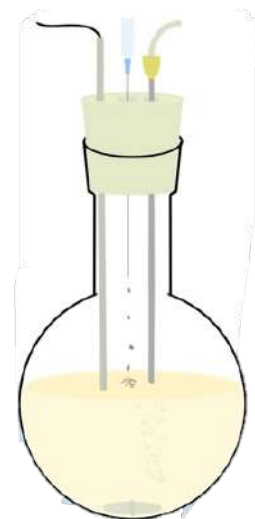


Рисунок 12. Установка для коллоидного синтеза.

2. Реактивы

1-Октадецен (ODE, 90%-чистоты, Aldrich), олеиновая кислота (ОА, 90%-чистоты, Aldrich), ацетат кадмия ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чда), триоктилфосфин (ТОР, 90%, Aldrich), селен (Se, 99,99%), гексан (осч, «Иреа2000»), ацетон (осч, «Экос-1»). Для обмена лигандов на поверхности наночастиц использовались реактивы: L-цистеин (Cys, 99%, Aldrich), N-ацетил-L-цистеин (ACC/AcCys, 99%, Aldrich), L-аланин (Ala, $\geq 98\%$, Aldrich), L-фенилаланин (Phe, $\geq 98\%$, Aldrich), тиогликолевая кислота (TGA, 98%, Aldrich), N-метилформамид (NMF, 90%, Aldrich), тетрагидрофуран (THF, ч., Реахим).

Синтез анионного прекурсора

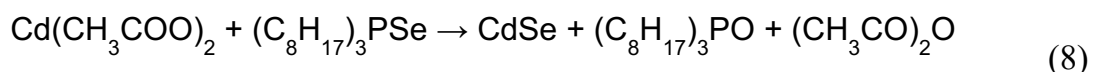
Для получения 2 мл 1М раствора селена в триоктилфосфине (ТОР-Se) к 0.158 г порошка селена добавляли 2 мл триоктилфосфина и перемешивали в течение нескольких часов. За это время серая взвесь селена полностью растворилась, раствор становился прозрачным.

Для получения 2 мл 1М раствора теллура в триоктилфосфине (ТОР-Te) к 0.255 г порошка теллура добавляли 2 мл триоктилфосфина и оставляли перемешивать в течение суток. По окончании приготовления теллур полностью растворялся, в результате чего был получен прозрачный раствор желтого цвета.

3. Методики синтеза

3.1. Синтез атомарно-тонких структур CdSe

Коллоидный рост атомарно-тонких структур CdSe толщиной 2 МС проводили аналогично [55]. В колбу с 20 мл октадецена добавляли 480 мкл олеиновой кислоты и 0,26 г свежеприготовленного дигидрата ацетата кадмия. Далее раствор нагревали до 170-190 °С в атмосфере аргона и проводили дегазацию в течение определенного времени. После завершения дегазации смесь охлаждали до температуры инъекции — 120 °С. Затем быстро вводили 200 мкл селена в растворе триоктилфосфина концентрацией 1 М и постепенно нагревали смесь до температуры роста 160 °С в течение часа. Рост наночастиц CdSe длился примерно 3,5 часа. После окончания синтеза в раствор добавляли 2 мл олеиновой кислоты для стабилизации и осаждали смесь центрифугированием при 6000-7000 оборотах в минуту с использованием ацетона как осадителя. Полученный осадок затем повторно диспергировали в гексане, при этом растворы приобретали молочный цвет. Синтез атомарно-тонких структур CdSe толщиной 3 монослоя выполняли по аналогичной методике, но с температурой роста 200 °С и продолжительностью 30 минут. Общую схему протекающей при синтезе реакции можно представить следующим образом:



В случае с атомарно-тонкими структурами CdTe также использовался метод коллоидного синтеза [56]. Кратко, смесь из 0,13 г дигидрата ацетата кадмия, 0,08 мл олеиновой кислоты и 10 мл октадецена нагревали до 150 °С в потоке аргона. Затем быстро добавляли 100 мкл 1 М раствора теллура в триоктилфосфине и продолжали рост наночастиц в течение 30 минут. После этого вводили 1 мл олеиновой кислоты и охлаждали смесь до комнатной температуры. Наночастицы осаждали с помощью равного объема ацетона, отделяли центрифугированием и растворяли в 2 мл гексана. После двух-трех циклов повторного осаждения и диспергирования получали темно-коричневые растворы CdTe в гексане с минимальным содержанием примесей.

3.2. Синтез протяженных атомарно-тонких структур CdSe

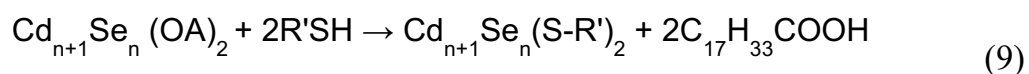
Для формирования многостенных протяженных атомарно-тонких структур синтезированные наночастицы CdSe были значительно увеличены в размерах с помощью методики, описанной в [55]. Вкратце, 20 мл дегазированного октадецена

(ODE) смешивали с 160 мкл олеиновой кислоты, 0,26 г дигидрата ацетата кадмия и 200 мкл дисперсии наночастиц CdSe в гексане в качестве затравок. Смесь нагревали до 150 °С в потоке аргона, затем медленно капельно вводили 200 мкл 1 М раствора селена в триоктилфосфине (TOP), разбавленного до 2 мл ODE, со скоростью 0,5 мл/ч. После завершения реакции ее прерывали быстрым добавлением 2 мл олеиновой кислоты и охлаждали до комнатной температуры. Полученные наночастицы CdSe очищали и диспергировали в 2 мл гексана. Процедуру увеличения латеральных размеров наночастиц повторяли до трех раз.

3.3. *Обмен лигандов на поверхности атомарно-тонких структур CdSe, CdTe*

3.3.1. *Тиол-содержащие молекулы*

Обмен лигандами с лигандами L-цистеина (L-cys) и N-ацетил-L-цистеина (L-AcCys) осуществляли с использованием метода фазового переноса и метода органического растворителя. Вкратце, для обмена лигандами 50 мг N-ацетил-L-цистеина или L-цистеина растворяли в 1 мл тетрагидрофурана (ТГФ) с ультразвуковой обработкой, затем этот раствор добавляли к 1 мл исходного раствора наноструктур CdSe, покрытых олеиновой кислотой (200 мкл в ТГФ). Обмен проходил в течение 3 суток, после чего смесь осаждали центрифугированием с ацетоном. Процедуру повторяли до полного удаления исходного длинноцепочечного лиганда по данным FTIR. Полученные наноструктуры с AcCys или Cys на поверхности растворяли в 2 мл метанола. Протекающую при этом реакцию можно представить следующим образом:

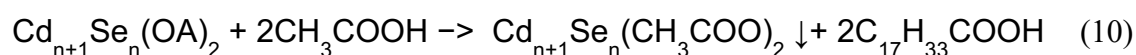


При обмене лигандами L-цистеина, N-ацетил-L-цистеина и L-олеоилцистеина в метаноле к раствору лиганда (50 мг в 2 мл метанола) добавляли 1 мл раствора наноструктур в толуоле (для этого 200 мкл исходного раствора наноструктур в гексане редиспергировали в толуоле после центрифугирования) и проводили обмен при непрерывном перемешивании в течение нескольких часов. После центрифугирования наноструктуры диспергировали в метаноле и добавляли свежую порцию лиганда (25 мг), продолжая перемешивание еще час. По окончании обмена наноструктуры с тиолатными лигандами на поверхности выделяли центрифугированием и растворяли в чистом метаноле (2 мл).

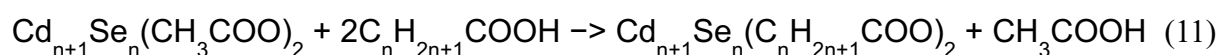
3.3.2. Карбоновые кислоты

Для всех карбоновых кислот методика обмена опиралась на термодинамически выгодную реакцию, при которой длинная ненасыщенная олеиновая кислота замещалась на короткую уксусную кислоту при комнатной температуре с образованием осадка, а затем уксусная кислота замещалась на более длинные насыщенные цепи при повышенной температуре для удаления уксусного остатка.

Для замены лиганда олеиновой кислоты на уксусную кислоту к 1 мл раствора наноструктур в гексане добавляли 300 мкл раствора уксусной кислоты в 2 мл гексана и выдерживали смесь в течение суток. После этого наноструктуры осаждали центрифугированием с использованием ацетона, промывали и растворяли в 4 мл гексана. Схему протекающей при этом реакции можно представить так:



На следующем этапе, для замены лиганда на более длинноцепочечный, 20 мл октадецена дегазировали при 170–190 °С в течение 30 минут, затем охлаждали смесь, добавляли 1 мл раствора наночастиц с уксусной кислотой и 300 мкл нужной карбоновой кислоты. Реакционную смесь нагревали до 160 °С и выдерживали при этой температуре 45–60 минут. По окончании реакции наночастицы выделяли центрифугированием с ацетоном, промывали и растворяли в гексане. Общую схему протекающей при этом реакции можно представить следующим образом:



3.4. Синтез атомарно-тонких структур селенида меди

Для катионного обмена в наноструктурах CdSe с лигандами N-ацетил-L-цистеина на поверхности катионов кадмия на катионы меди был подобран растворитель ДМСО (диметилсульфоксид). Это обусловлено в первую очередь хорошей растворимостью в нем как прекурсора меди (I), так и наноструктур CdSe, используемых для обмена. Для проведения обмена исходные нанопластины CdSe (100 мкл раствора в метаноле) были редиспергированы в 100 мкл ДМСО путем центрифугирования с добавлением ацетона (угловая скорость 6000 об, время 5 мин). Далее полученный раствор поместили в ток аргона для создания инертной атмосферы и предотвращения окисления Cu(I) до Cu(II). После чего к полученному раствору при постоянном токе аргона добавили растворенный в ДМСО (500 мкл) прекурсор меди (I) (20 мг $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$). Обмен

проводили в течение 15 минут при непрерывном перемешивании. По окончании обмена полученные наноструктуры селенида меди выделяли методом центрифугирования, после чего проводили процедуру для отмывания избытка прекурсора. Итоговые наноструктуры растворяли в 500 мкл метанола, в результате чего был получен раствор коричневого цвета.

4. Методы исследования

1. Спектроскопия поглощения и люминесценции

Спектроскопия поглощения

Для регистрации спектров использовали прибор Varian в режиме Cary 50. Сначала в кювету с оптическим путем 1 см помещали чистый растворитель, спектр которого служит базовой линией и вычитается из спектра исследуемого образца. Затем в растворителях (гексан, метанол, тетрагидрофуран и т.д.) разводили золь полученных полупроводниковых наночастиц до оптической плотности первого экситонного максимума ниже 1 и проводили измерения в УФ-ВИЗ диапазоне длин волн от 200 до 800 нм.

Спектроскопия люминесценции

Люминесцентные спектры зольных атомарно-тонких наноструктур регистрировали с помощью спектрометра Perkin Elmer LS55. Возбуждающее излучение выбирали в ультрафиолетовом диапазоне в зависимости от образца. Для измерений использовали раствор наночастиц в соответствующем растворителе, который облучали ультрафиолетом, что вызывало возбуждение и последующую релаксацию системы.

2. Рентгеновская дифракция

Рентгеновская дифракция выполнялась на дифрактометре Rigaku D/Max 2500V/PC с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в режиме отражения в диапазоне углов 2θ от 10 до 65° с шагом 0,1°. Дифракционные измерения на малых углах для протяжённых многостенных структур CdSe и образцов с карбоксильными кислотами на поверхности проводились в диапазоне 2–10° 2θ . Для анализа небольшое количество золя наночастиц наносили несколькими слоями на полированную монокристаллическую кремниевую пластину и сушили на воздухе. Обработка дифракционных профилей осуществлялась с помощью программы WinXPOW.

3. *Просвечивающая электронная микроскопия*

Обзорная просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) низкого разрешения проводилась на микроскопе LEO912 AB OMEGA при ускоряющем напряжении 100 кВ и разрешающей способности 0,37 нм. Для исследования каплю золя наночастиц в растворителе (гексан или метанол) наносили на медную сеточку и высушивали. Межплоскостные расстояния определяли с помощью электронной дифракции, выполненной на том же приборе, исходя из пропорции радиусов колец на дифракционной картине.

ПЭМ высокого разрешения и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с высоким углом сбора в режиме темного поля (STEM-HAADF) выполнялись на микроскопе Carl Zeiss LIBRA 200 при напряжении 200 кВ. Изображения STEM-HAADF получали на детекторе Fischione HAADF. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) регистрировалась с помощью детектора X-MAX 80 T (Oxford Instruments). Для анализа разбавленный раствор наночастиц в гексане или метаноле наносили на медные сетки с углеродным покрытием и оставляли до испарения растворителя при комнатной температуре.

4. *Растровая электронная микроскопия*

Исследование образцов проводилось с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40 с внутрилинзовым детектором при ускоряющем напряжении 1 кВ. Для анализа каплю золя в растворителе наносили на кремниевую подложку и высушивали. Подложку закрепляли на алюминиевом столике с помощью токопроводящего двустороннего углеродного скотча.

5. *Атомно-силовая микроскопия*

Исследование было выполнено на микроскопе AIST-NT, являющемся частью платформы Horiba NanoRaman. Для исследования каплю разбавленного раствора наночастиц в гексане/метаноле наносили на полированную кремниевую подложку. В качестве зондов использовали наконечники с одиночными золотыми нанокластерами на вершине.

6. *Инфракрасная спектроскопия*

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Frontier FTIR при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹. Для

проведения измерений коллоидные растворы наночастиц сначала осаждали, а затем повторно диспергировали в чистом растворителе (гексане или метаноле). Для подготовки образцов к анализу каплю полученного раствора наночастиц смешивали с порошком KBr и прессовали в таблетки после испарения растворителя.

7. *Спектроскопия кругового дихроизма*

Спектры кругового дихроизма регистрировали на спектрополяриметре J-715 (JASCO) в диапазоне длин волн 200-600 нм. Для улучшения отношения сигнал/шум спектров КД использовали накопление нескольких спектров и фильтрацию Фурье со сглаживанием. Все оптические измерения проводились при комнатной температуре на коллоидных растворах наночастиц в растворителе (гексан, метанол или NMF), разбавленных до оптической плотности <1 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рамках настоящей работы был осуществлен коллоидный синтез атомарно-тонких полупроводниковых структур халькогенидов кадмия: CdSe с толщинами 2 и 3 монослоя (0,6 и 0,9 нм в толщину, соответственно) и CdTe толщиной 3 монослоя (1 нм в толщину) с органическими лигандами на поверхности. Также был проведен синтез протяженных структур на их основе, основной целью которого было достижение больших латеральных размеров (более 100 нм) при сохранении толщины наноструктур менее 1 нм с точностью до монослоя. Атомарная толщина для таких структур является принципиально важной, поскольку обеспечивает максимальный эффект размерного квантования экситонов и усиливает их взаимодействие с органическим лигандным слоем на базальных поверхностях. Для модификации свойств полученных структур был осуществлен обмен исходных поверхностных органических лигандов олеиновой кислоты на карбоксилатные и тиолатные хиральные и ахиральные лиганды. На последней стадии работы для получения проводящих атомарно-тонких структур был проведен катионный обмен с сохранением двумерной морфологии, а также анионной подрешетки при замещении катионов кадмия катионами меди (I).

1. Особенности коллоидного синтеза двумерных наноструктур

Для получения атомарно-тонких полупроводниковых структур халькогенидов кадмия была использована оригинальная методика коллоидного роста в высококипящем неполярном растворителе для системы октадецен – олеиновая кислота – дигидрат ацетата кадмия, разработанная ранее нашим научным коллективом [55, 56]. Короткоцепочечная уксусная кислота в процессе синтеза блокирует рост наночастиц по низкоэнергетическим (для данного типа лигандов) направлениям, как уже обсуждалось ранее, а олеиновая кислота при избыточном добавлении по окончании синтеза пассивирует поверхностные дефекты и служит стабилизатором, компенсируя заряд катионов кадмия на поверхности, одновременно обеспечивая коллоидную стабильность. Схематичное изображение получаемых при этом атомарно-тонких структур показано на *Рис. 13*.

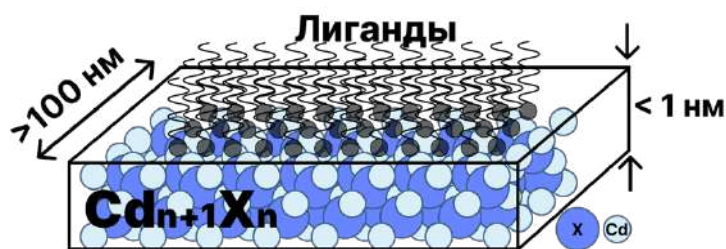


Рисунок 13. Схематичное изображение атомарно-тонкой структуры халькогенидов кадмия, получаемых коллоидным синтезом, где X – атом халькогена.

1.1. Рост атомарно-тонких структур CdSe

Атомарно-тонкие структуры CdSe толщиной 3 монослоя, стабилизированные лигандами олеиновой кислоты на поверхности, были синтезированы методом коллоидного синтеза по методике, разработанной ранее в нашей лаборатории [55]. Однако методика была масштабирована для увеличения выхода полученных наноструктур (см. протокол синтеза). В результате был получен ярко-желтый раствор, цвет которого обусловлен максимумом в спектре поглощения наночастиц, лежащим на 463 нм (положение максимума нижнего по энергии экситонного перехода здесь и в дальнейшем будет использовано для обозначения образцов, в данном случае образец обозначается как CdSe463OA¹). Обсуждение оптических свойств полученных наноструктур будет приведено в Разделе 3.1. На Рис. 14 показано изменение цвета реакционной смеси в процессе синтеза, а также яркая люминесценция при возбуждении УФ-излучением.

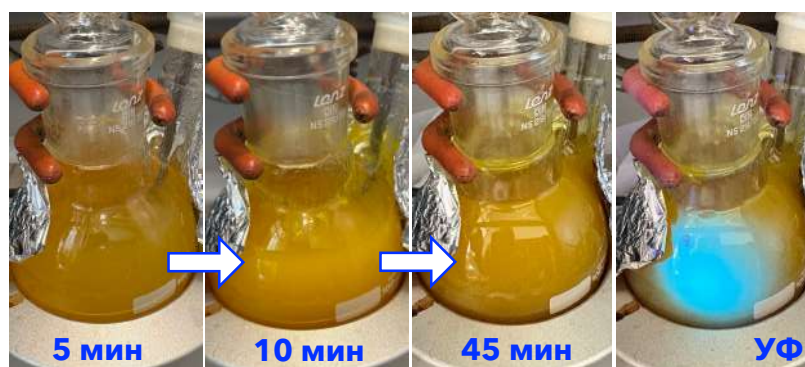


Рисунок 14. Фотографии реакционной смеси в процессе синтеза образца CdSe463OA спустя 5, 10 и 45 минут с момента инъекции прекурсора селена при дневном свете и фотография реакционной смеси в конце синтеза при УФ-излучении.

¹ *ОА здесь и далее в названии наноструктур обозначает лиганды олеиновой кислоты (oleic acid) в депротонированной форме на поверхности наноструктур.

Для получения атомарно-тонких структур меньшей толщины (2 МС) с лигандами олеиновой кислоты на поверхности была использована методика, разработанная ранее [55] и оптимизированная в нашей лаборатории. Получение наноструктур данной толщины проводится при относительно низких температурах (температура инъекции - 120 градусов), что обуславливает медленный рост и большее время синтеза наноструктур по сравнению с 3 МС, а также наличие интенсивной дефектной люминесценции (см. Раздел 3.1). Для увеличения выхода получаемых наночастиц данная методика также была масштабирована (см. протокол синтеза).

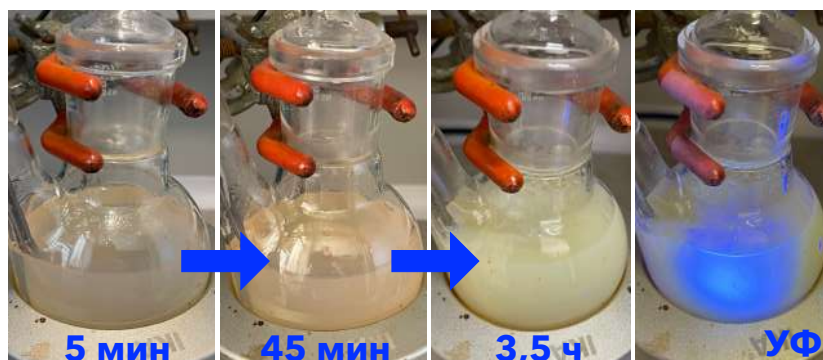


Рисунок 15. Фотографии реакционной смеси в процессе синтеза образца $\text{CdSe}_{394\text{OA}}$ спустя 5, 45 минут и 3,5 часа с момента инъекции прекурсора селена при дневном свете и фотография реакционной смеси после окончания синтеза при УФ-излучении.

На Рис. 15 показано изменение цвета реакционной смеси в процессе синтеза наноструктур 2 МС и люминесценция при УФ-возбуждении. В результате синтеза был получен раствор наночастиц молочно-белого цвета с максимумом поглощения, лежащим на 394 нм ($\text{CdSe}_{394\text{OA}}$). Стоит отметить, что положение спектральных максимумов для данных наноструктур (см. Раздел 3.1) находится в ближнем УФ-диапазоне, поэтому наблюдаемые оттенки цвета, а также возможность наблюдения люминесценции невооруженным глазом можно отнести к дефектам на поверхности атомарно-тонких структур.

Для изучения состояния поверхности полученных в результате синтеза наноструктур была проведена ИК-спектроскопия (Рис. 16). На спектре исходной свободной олеиновой кислоты (черная сплошная линия) можно видеть группу колебаний ($2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$), соответствующих валентным -C-H и =C-H колебаниям углеводородной группы олеиновой кислоты, полоса на 1715 см^{-1} принадлежит асимметричным валентным колебаниям -COO^- группы. На спектрах полученных в результате синтеза НС CdSe с олеиновой кислотой на поверхности можно наблюдать

сохранение полос углеводородных колебаний, однако полоса валентных колебаний карбоксилатной группы (1517 см^{-1}) заметно сдвигается в область меньших энергий, что обусловлено ее связыванием с поверхностью наноструктур.

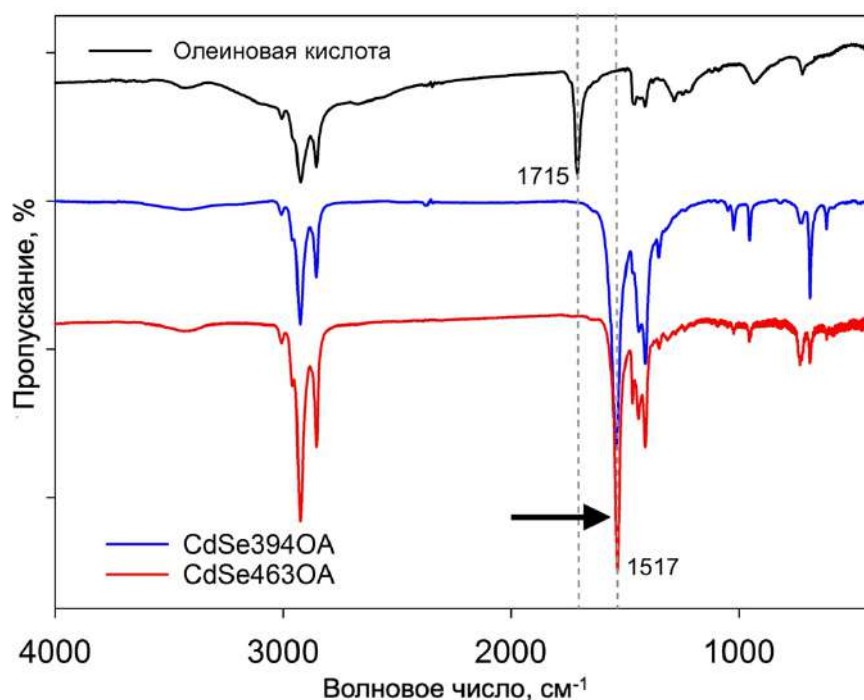


Рисунок 16. ИК-спектры для чистой олеиновой кислоты (черный), наночастиц CdSe с олеиновой кислотой на поверхности толщиной 2 МС (синий) и 3 МС (красный); пунктиром отмечено положение полос колебаний карбоксилатной группы.

1.2. Рост протяженных атомарно-тонких структур CdSe

Проведение синтеза с использованием наноструктур CdSe394OA, полученных при исходном синтезе (см. Раздел 1.1), в качестве затравок в течение длительного времени при пониженных концентрациях прекурсоров позволило получить атомарно-тонкие структуры увеличенных латеральных размеров. Проведение синтеза таких НС в несколько итераций (где на каждой последующей итерации в качестве затравок использовались наноструктуры предыдущей) позволило получить размеры наноструктур, близкие к микрону (см. Раздел 2.1). Увеличение насыщенности окраски раствора на различных стадиях процесса можно видеть на Рис. 17. Изменение окраски раствора обусловлено как усилением рассеяния в результате увеличения латеральных размеров, так и увеличением поверхностных дефектов и появлением примесных агрегатов вследствие многократных модификаций исходных наноструктур.

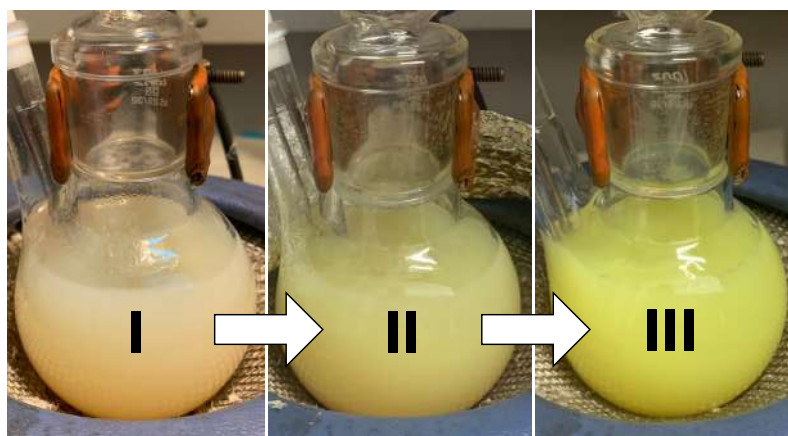


Рисунок 17. Фотографии реакционной смеси на разных итерациях синтеза протяженных наноструктур CdSe394ОА.

Электронная структура увеличенных в латеральных размерах наноструктур при этом повторяет исходную: на спектрах оптического поглощения (Рис. 18) можно наблюдать сохранение полос экситонных переходов из зоны тяжелых дырок в область проводимости (НН), легких дырок (LH), а также спин-орбитально отщепленных (SO) при переходе от исходных образцов (CdSe394) к протяженным (CdSe394_III). Более подробный анализ электронной структуры атомарно-тонких наноструктур будет проведен далее (см. раздел «Оптические свойства»). Усиление рассеивающей способности на спектрах поглощения при увеличении латеральных размеров присутствует в виде возрастания хвоста поглощения в области длин волн 400-700 нм.

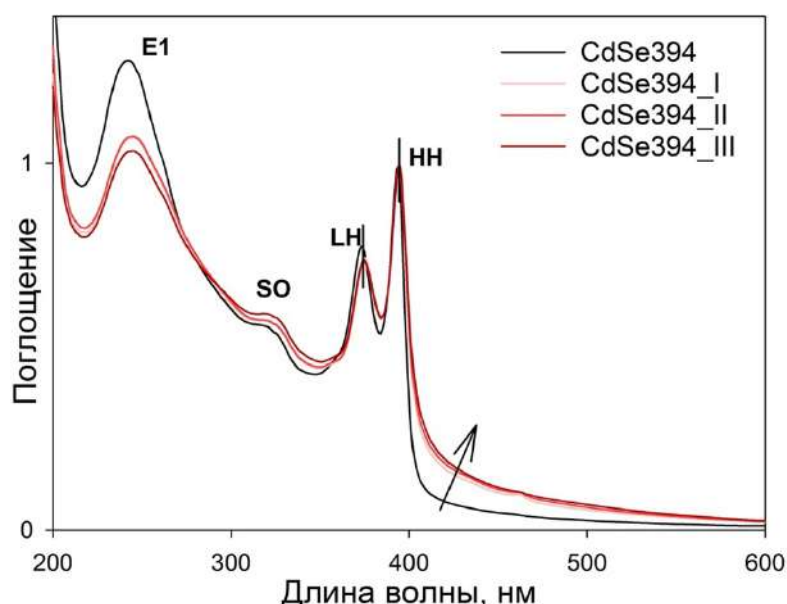


Рисунок 18. Спектры оптического поглощения для наноструктур, полученных на разных итерациях увеличения латеральных размеров: исходные наноструктуры CdSe394 (черная сплошная линия), первая итерация CdSe394_I (розовая), вторая итерация CdSe394_II (красная), итоговые наноструктуры третьей итерации CdSe394_III (бордовая линия). Стрелкой показано увеличения вклада рассеяния.

1.3. Рост атомарно-тонких структур CdTe

В результате синтеза полупроводниковых наночастиц теллурида кадмия толщиной 3 МС был получен раствор темно-коричневого цвета (Рис. 19), что согласуется со спектром поглощения данного образца (CdTe500OA; см. Раздел 3.1).



Рисунок 19. Фотография реакционной смеси в конце синтеза атомарно-тонких структур 3 МС CdTe500OA.

В случае с атомарно-тонкими структурами теллурида кадмия, на ИК-спектре полученных в результате синтеза НС (Рис. 20) наблюдается схожая картина: группа валентных колебаний углеводородной группы сохраняется, в то время как полоса асимметричных валентных колебаний карбоксилатной группы сдвигается в область меньших энергий относительно свободной молекулы, что также свидетельствует о ее успешном присоединении к поверхности.

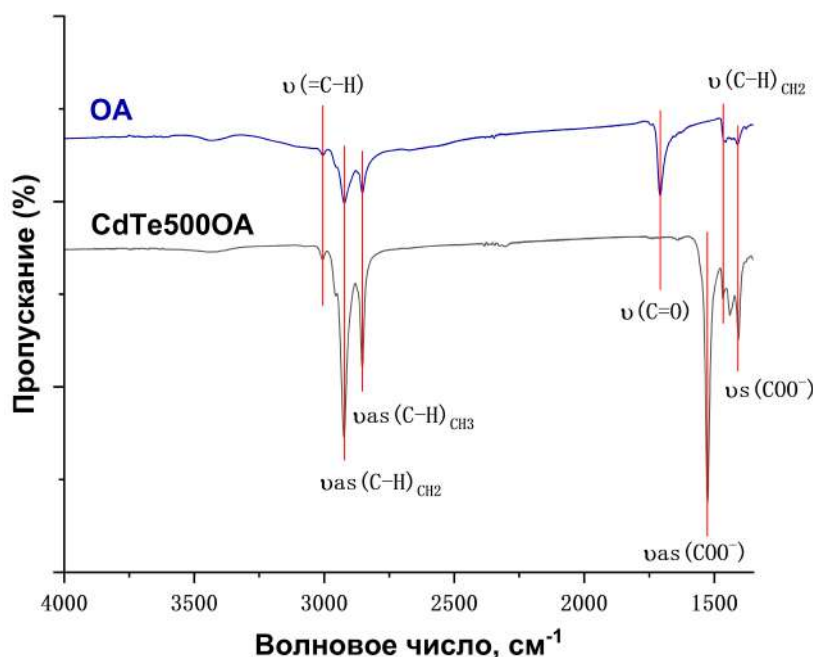


Рисунок 20. ИК-спектры для свободной олеиновой кислоты (синий) и наноструктур CdTe толщиной 3 МС с олеиновой кислотой на поверхности (черный); красными линиями отмечено положение полос основных колебаний.

1.4. Обмен лигандов на поверхности атомарно-тонких структур CdSe, CdTe

Для проведения обмена лигандов на поверхности полупроводниковых наноструктур необходимо учитывать движущую силу процесса в зависимости от типа и, как следствие, способа прикрепления органической молекулы к базальным плоскостям полупроводника, состоящим из заряженных катионов кадмия. В случае с серосодержащими молекулами (тиолатные лиганды) процесс обмена обусловлен большим сродством атомов кадмия к сере, нежели к кислороду карбоксилатной группы олеиновой кислоты. Однако такой способ не подойдет для замены на другие типы лигандов, поэтому далее эти случаи рассматриваются отдельно.

1.4.1. Тиолатные лиганды

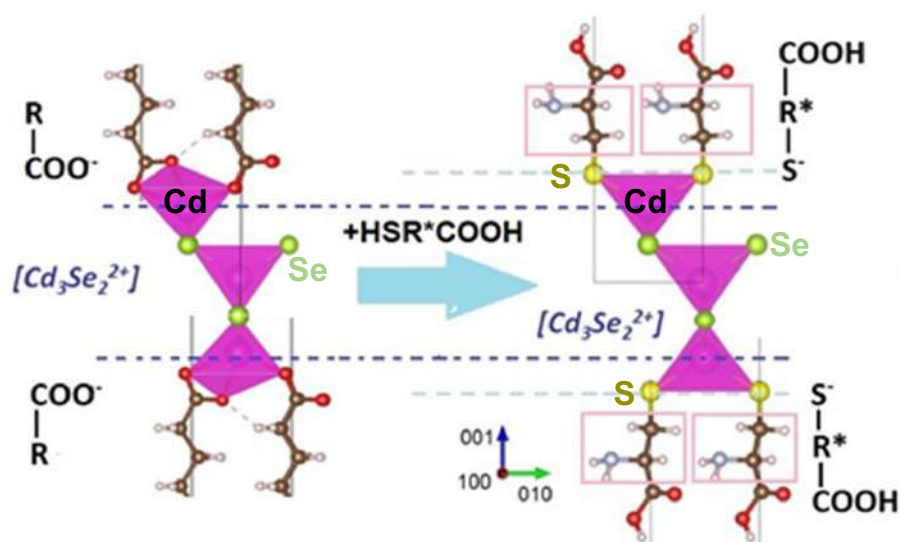


Рисунок 21. Схематичное изображение процесса обмена стабилизирующих лигандов на поверхности атомарно-тонких структур селенида кадмия толщиной 2МС с исходных карбоксилатных лигандов олеиновой кислоты на серосодержащие оптически активные лиганды.

Лигандный обмен исходных длинноцепочечных лигандов олеиновой кислоты на поверхности наночастиц на серосодержащие лиганды проводили с использованием метода фазового переноса и метода органического растворителя. Как уже говорилось ранее, движущей силой процесса является обладание кадмием большего сродства к сере, чем к кислороду. Кадмий, будучи по теории ЖМКО мягким катионом, имеет высокое сродство к сере (мягкому основанию), из-за чего происходит замещение карбоксилатной группы исходного лиганда олеиновой кислоты и координация тиолатных лигандов на поверхности атомарно-тонких структур через атом серы. Таким образом, выбор оптически активных лигандов сводился, прежде всего, к наличию среди функциональных групп такого атома серы. L-цистеин среди прочих является

одним из самых доступных, распространенных и хорошо изученных лигандов для полупроводниковых и металлических наночастиц. Схематично процесс обмена лигандов исходной олеиновой кислоты на поверхности атомарно-тонких структур селенида кадмия на целевые лиганды, обладающие оптической активностью, представлен на *Рис. 21*.

- Цистеин

Координация лигандов L-цистеина на базальных плоскостях наноструктур CdSe толщиной 2 и 3 монослоя была исследована методом Фурье-спектроскопии в инфракрасной области (FTIR). На *рисунке 22* представлены ИК-спектры свободного L-цистеина (чёрная сплошная линия) и образцы наноструктур CdSe, покрытых L-цистеином: 2 МС — бирюзовая линия, 3 МС — зелёная линия.

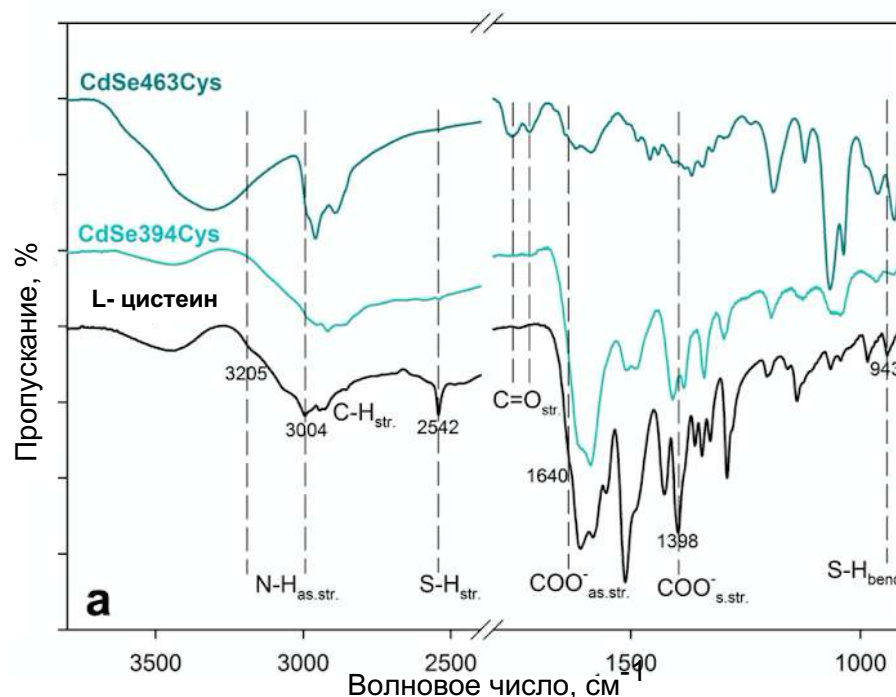


Рисунок 22. ИК-спектры образцов CdSe394Cys, покрытых L-цистеином, толщиной 2 МС (темно-зеленая линия) и CdSe463Cys толщиной 3 МС (бирюзовая линия). Черной линией показан полный спектр исходного свободного L-цистеина эталонного уровня; пунктиром отмечено положение основных полос колебаний функциональных групп. Симметричные валентные колебания обозначены «str.» (от англ. stretching), деформационные – «bend» (от англ. bending). Асимметричные валентные колебания обозначены «as.str.».

В спектре L-цистеина характерно наличие полос при 2542 и 943 см^{-1} , которые связаны с валентными и деформационными колебаниями группы S-H соответственно. Анализ этих полос позволяет изучить взаимодействие тиольных групп лиганда с поверхностью нанопластинок CdSe и подтвердить координацию лиганда на базальных плоскостях структуры [57-60]. Полосы около 3205 и 3004 см^{-1} соответствуют N-H

асимметричным валентным колебаниям группы NH_3^+ , тогда как группа полос в диапазоне $1550\text{-}1610\text{ см}^{-1}$ соответствует ее деформационным колебаниям [58,59]. Полоса на 1640 см^{-1} , представленная в виде плеча слева от интенсивного пика, объясняется асимметричными валентными колебаниями, тогда как полоса на 1398 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям. Эти особенности отражают разные типы колебательной активности функциональных групп, участвующих в координации лиганда на поверхности нанопластин [59].

Полосы при 2542 и 943 см^{-1} , характерные для чистого L-цистеина, полностью исчезли в ИК-спектрах наноструктур CdSeCys^2 для образцов толщиной 2 и 3 монослоя, что подтверждает участие сульфгидрильной (S-H) группы в связывании с базальными плоскостями наноструктур. Полосы при 1398 см^{-1} и 1612 см^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям, наблюдаются только в спектре нанопластинок толщиной 2 МС. Для наноструктур толщиной 3 МС эти колебания почти отсутствуют, вместо них появляются полосы в диапазоне $1700\text{-}1800\text{ см}^{-1}$, которые связывают с интенсивным пиком валентных колебаний карбонильной группы (C=O) [57]. Таким образом, для тонкого образца CdSe толщиной 2 монослоя реализуется структура карбоксилатной группы лиганда-цистеина в виде (O-C-O-), при которой электрон равномерно распределён между двумя атомами кислорода, и карбоксильная группа не участвует в связывании с поверхностью нанопластинки. В то же время для более толстого образца (3 МС) карбоксилатная группа связывается с поверхностным катионом кадмия, формируя структуру (O=C-O-).

Полосы деформационных колебаний N-H в диапазоне $1550\text{-}1610\text{ см}^{-1}$, а также валентных колебаний при 3205 и 3004 см^{-1} сохраняются в спектре тонкого образца (2 МС), хотя их интенсивность заметно снижается у образца толщиной 3 МС. Вместо этого для более толстого образца появляется широкая полоса при 3315 см^{-1} , которая интерпретируется как валентные колебания аминогруппы NH_2 . Это свидетельствует о связывании аминогрупп или аминов с ионом металла кадмия или с поверхностью халькогенидных наночастиц, подтверждая различия в природе взаимодействия лигандов с нанопластинками разной толщины [57,60].

² Здесь и далее “Cys” в названии наноструктур обозначает лиганды L-цистеина на поверхности в депротонированной форме.

Таким образом, согласно данным FTIR, в тонком образце CdSe толщиной 2 монослоя, покрытом L-цистеином (CdSe394Cys), преобладает монодентатная координация лиганда с участием сульфгидрильной группы. В отличие от этого, у более толстого образца CdSe толщиной 3 монослоя (CdSe463Cys) наблюдается другая структура координации, охватывающая все функциональные группы молекулы цистеина.

Обмен исходных лигандов олеиновой кислоты на поверхности атомарно-тонких структур CdTe также был проведен согласно разработанной методике.

В случае с лигандом L-цистеина спектр образца CdTe500Cys (Рис. 23) практически повторяет спектр чистого L-цистеина лишь за небольшим исключением. В первую очередь это говорит о наличии свободного цистеина в образце, во вторую – можно видеть появление интенсивной полосы Cd-O при 620 см^{-1} , таким образом спектры FTIR подтверждают образование оксида кадмия в системе, наблюдаемое так же в спектрах поглощения, и разрушение исходной структуры CdTe500OA, о чем можно судить по отсутствию соответствующих полос.

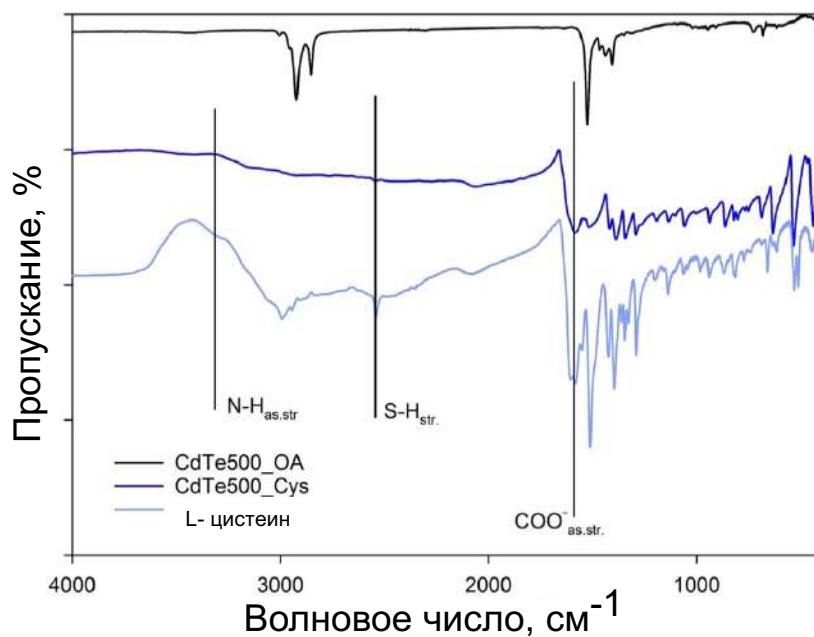


Рисунок 23. Спектр FTIR исходного образца CdTe500OA (черный), образца CdTe500Cys (синий) и чистого L-цистеина (голубой). Симметричные валентные колебания обозначены «str.» (от англ. stretching), деформационные – «bend» (от англ. bending). Асимметричные валентные колебания обозначены «as.str.».

Стоит отметить, что полученные выводы позволяют судить о том, что предложенная в литературе методика обмена для цистеина не до конца применима к описанным в работе наноструктурам вследствие использования в качестве среды для обмена воды, в которой происходит быстрая деградация атомарно-тонких структур.

Плохая растворимость цистеина в чем бы то ни было кроме воды привела к идее заменить цистеин его более растворимым (а также более разветвленным и стерически объемным) производным – ацетилцистеином.

- Ацетилцистеин

Для обмена с ацетилцистеином (ACC/AcCys) был использован метод органического растворителя, который соответствовал ранее описанному протоколу в тетрагидрофурановом растворителе [55]. Для подтверждения полноты обмена лигандов в поверхностном слое была проведена ИК-спектроскопия.

В ИК-спектре свободного N-ацетил-L-цистеина (Рис. 24) наблюдаются полосы при 3345 и 2565 см^{-1} , а также группа полос в диапазоне 2900–3000 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям групп N–H, S–H и C–H соответственно [61]. Полосы при 1735, 1630 и 1545 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C=O карбоксильной группы, а также полосам амида I и амида II соответственно [61,62]. Полоса при 1130 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями группы -ОН карбоксильной группы [63]. Широкая полоса в области 3300-3600 см^{-1} в спектрах может возникать от гидроксильных групп H_2O из-за поглощения следов воды из атмосферы.

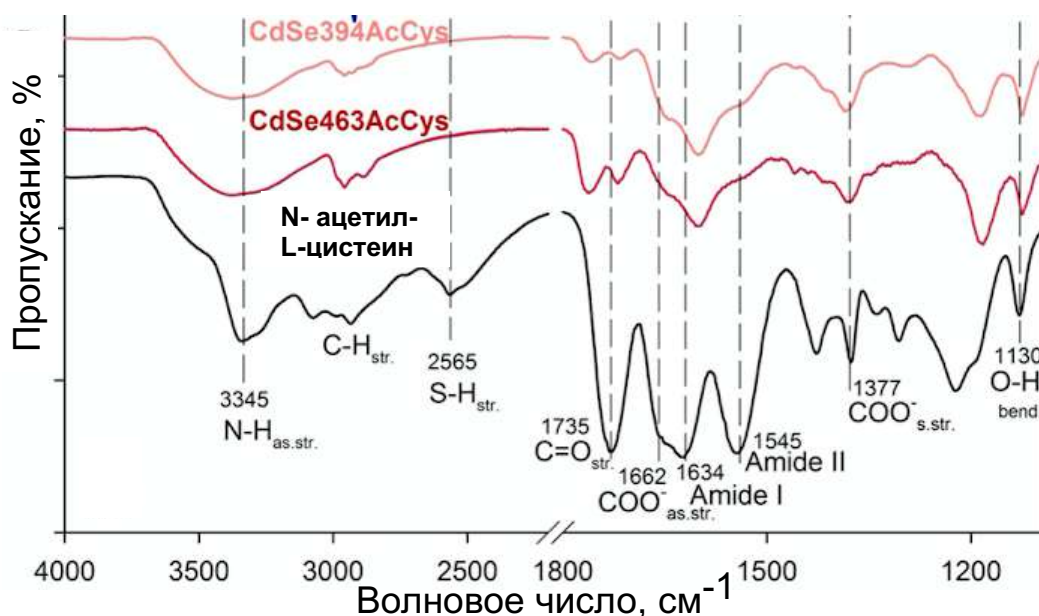


Рисунок 24. ИК-спектры для образцов после замены лиганда N-ацетил-L-цистеина на поверхности образцов CdSe394AcCys толщиной 2 МС (розовая линия) и CdSe463AcCys толщиной 3 МС (красная линия). Черной линией показан FTIR-спектр исходного свободного N-ацетил-L-цистеина; пунктиром отмечено положение основных полос колебаний функциональных групп.

ИК-спектры наноструктур CdSeAcCys³, покрытых N-ацетил-L-цистеином, демонстрируют исчезновение характерных полос группы S-H, что подтверждает успешное связывание атома серы лиганда с атомом металла на базальных плоскостях наночастиц. Полоса при 1735 см⁻¹, обусловленная колебаниями C=O карбоксильной группы, изменяется у обоих образцов CdSe, что свидетельствует о связывании COO⁻ группы с базальными плоскостями. Сдвиг полосы C=O указывает на электростатические взаимодействия между карбоксильными группами N-ацетил-L-цистеина и катионами Cd на поверхности. Кроме того, полосы N-H колебаний и амидных колебаний уширяются и теряют интенсивность во всех образцах, что указывает на частичное участие аминогруппы в связывании [64,65], аналогично процессу, уже описанному выше для этой группы полос для цистеинового лиганда.

Таким образом, согласно данным FTIR, для образцов CdSe, покрытых N-ацетил-L-цистеином, все функциональные группы молекулы лиганда в той или иной степени координированы с поверхностью наноструктур, реализуя различные типы связывания — от моно- до, предположительно, тридентатной конфигурации.

CdTe

Обмен исходных лигандов олеиновой кислоты на поверхности атомарно-тонких структур теллурида кадмия был проведен согласно методике, разработанной для полярного растворителя метанола. Из-за длительности лигандного обмена в предложенном ранее для наночастиц селенида кадмия растворителе тетрагидрофуране (ТГФ), а также вследствие недостаточной растворимости в ТГФ ацетилцистеина успешный обмен лигандного слоя для наноструктур CdTe (с плохой стабильностью на воздухе) был проведен именно в метаноле.

Для анализа поверхности полученных после обмена лигандов наноструктур CdTe500AcCys была также проведена FTIR-спектроскопия. На *Рис. 25* можно видеть, что для образца CdTe500AcCys по сравнению с исходным образцом CdTe500OA наблюдается исчезновение интенсивных полос углеводородных колебаний и колебаний карбоксильной группы олеиновой кислоты, что свидетельствует о ее замещении на поверхности наночастиц. В свою очередь, при сопоставлении спектров CdTe500AcCys, покрытого лигандами N-ацетил-L-цистеина, и свободного N-ацетил-L-

³ Здесь и далее “AcCys” в названии наноструктур обозначает лиганды N-ацетил-L-цистеина на поверхности в депротонированной форме.

цистеина можно чётко наблюдать исчезновение полосы валентных колебаний S-H группы, что свидетельствует о присоединении молекулы к поверхности наноструктур через сульфгидрильную группу. При этом заметно уменьшение интенсивности валентных колебаний C=O и усиление колебаний карбоксильной группы COO⁻, тогда как асимметричные валентные колебания N-H сохраняются. Следовательно, молекула ацетилцистеина присоединяется к поверхности наночастиц теллурида кадмия би- или моно-дентатно с участием сульфгидрильной и карбоксилатной групп.

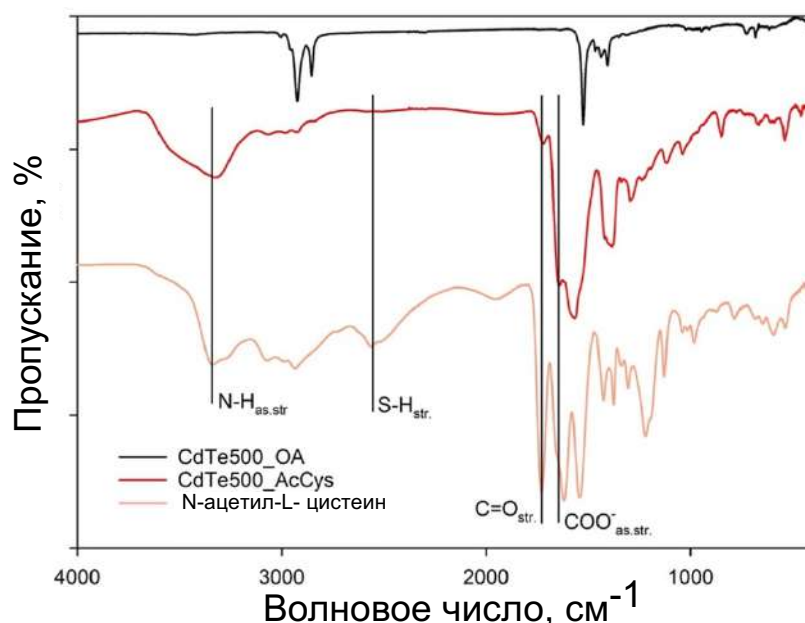


Рисунок 25. Спектр FTIR исходного образца CdTe500OA (черный), образца CdTe500AcCys (красный) и свободного N-ацетил-L-цистеина (персиковый).

- Олеоилцистеин

Для изучения влияния длины цепи оптически активного лиганда на хирооптические свойства атомарно-тонких структур селенида кадмия был проведен обмен исходной олеиновой кислоты на длинноцепочечное производное цистеина – L-олеоилцистеин.

На спектре ИК (Рис. 26) для чистого (в свободной форме) олеоилцистеина отчетливо видны два типа колебаний для группы S-H: валентные колебания при 2572 см⁻¹ и деформационные при 946 см⁻¹. Для группы C=O характерны валентные колебания при энергии, соответствующей 1713 см⁻¹. Валентные колебания группы N-H наблюдаются при 3203 и 3106 см⁻¹. Значимые валентные колебания связей C-H представлены в диапазоне от 3005 до 2572 см⁻¹, при этом колебания двойной связи =C-H приходятся на 3005 см⁻¹. Вертикальные полосы при 1639 и 1126 см⁻¹ соответствуют колебаниям групп COO⁻ и OH соответственно.

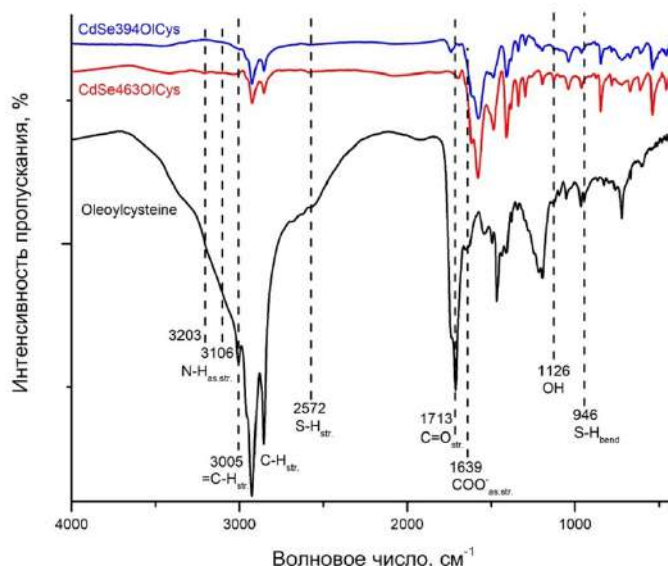


Рисунок 26. ИК-спектры пропускания для образцов *CdSe394OlCys* (синий), *CdSe463OlCys* (красный) и свободного олеоилцистеина (чёрный).

Полоса валентных колебаний группы $C=O$ заметно уменьшается при переходе к спектрам полученных в результате обмена лигандов на поверхности наноструктур *CdSeOlCys*⁴. Поэтому можно сделать вывод, что данная функциональная группа L-олеоилцистеина участвует в присоединении к поверхности. Что касается группы $S-H$, на спектре *OlCys* видны характерные полосы, соответствующие колебаниям данной группы, тогда как в спектрах наночастиц наблюдается заметное снижение интенсивности этих полос, особенно в области валентных колебаний. Это указывает на взаимодействие и возможное связывание группы с поверхностью наночастиц. При этом наблюдается сохранение колебаний $N-H$ на спектрах образцов *CdSe394OlCys* и *CdSe463OlCys*. Таким образом, был сделан вывод о возможном прикреплении лиганда олеоилцистеина к поверхности кадмия посредством карбоксильной и сульфгидрильной групп с реализацией моно- или бидентатного прикрепления.

Сравнение ИК-спектров цистеина и его производных (Ацетилцистеина и Олеоилцистеина) приведено на *Рис. 27*. Можно видеть как общие черты, так и явные различия в сохранении полос колебаний при прикреплении к поверхности наночастиц, что вполне согласуется с возможными конфигурациями лигандов, обсуждаемыми выше, вследствие различных для данного ряда лигандов стерических причин.

⁴ Здесь и далее “*OlCys*” в названии наноструктур обозначает лиганды L-олеоилцистеина на поверхности в депротонированной форме.

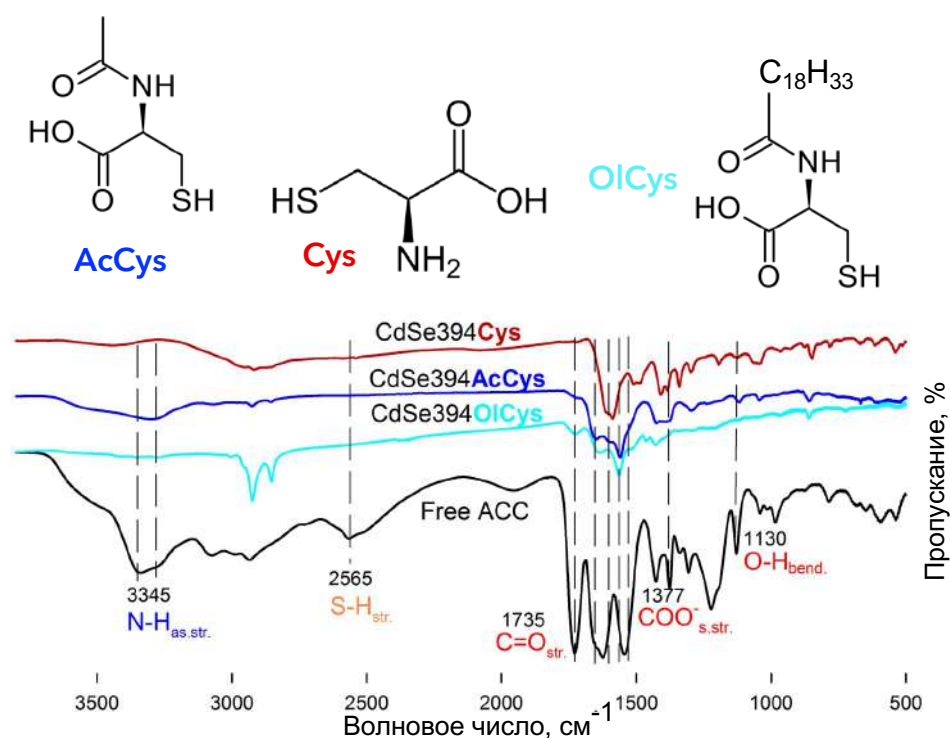


Рисунок 27. ИК-спектры пропускания для образцов $\text{CdSe}_{394}\text{Cys}$ (красный), $\text{CdSe}_{394}\text{AcCys}$ (красный) и $\text{CdSe}_{394}\text{OlCys}$ (голубой), $\text{CdSe}_{463}\text{OlCys}$ (красный) и чистого ацетилцистеина.

1.4.2. Карбоксилатные лиганды

Для замены лигандов исходной олеиновой кислоты на поверхности атомарно-тонких структур на карбоксилатные лиганды оказалось необходимым разработать новую методику. Все описанные в литературе подходы к замене лиганда на базальных плоскостях наночастиц CdSe предполагают замену карбоксилатной группы олеиновой кислоты сульфгидрильной группой цистеина или другого тиолсодержащего лиганда, который обладает большим сродством к поверхностному катиону кадмия [66]. Такой подход легко может быть реализован с использованием метода межфазного переноса и метода органических растворителей [67]. В то же время замена на карбоксилатные лиганды происходит с замещением одной карбоксилатной группы посредством другой, что неосуществимо в соответствии с ранее описанными протоколами синтеза. Для такого обмена в рамках данной работы была впервые разработана новая методика с промежуточной заменой на короткоцепочечную уксусную кислоту. Такое замещение является выгодным термодинамически и происходит при комнатной температуре благодаря выпадению в осадок наноструктур в результате постепенного снижения растворимости в неполярных растворителях при покрытии поверхности уксусной кислотой. После полного осаждения короткоцепочечный уксусный лиганд уже можно замещать целевыми карбоксилатными лигандами (насыщенными карбоновыми

кислотами или аминокислотами) при повышенной температуре, отгоняя свободную уксусную кислоту для смещения равновесия.

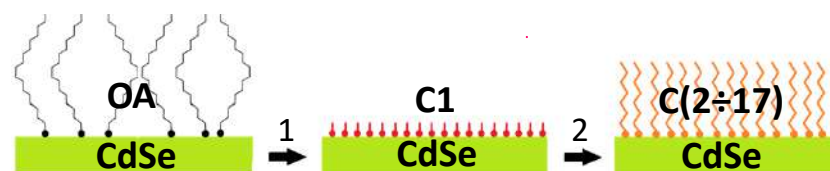
Насыщенные карбоновые кислоты

Коллоидные атомарно-тонкие структуры представляют собой системы, покрытые с обеих сторон слоем органических молекул, связанных с их поверхностью функциональными группами. Это обеспечивает их стабильность и электронейтральность и одновременно дает возможность манипуляций с ковалентно-модифицированной границей полупроводник/лиганд. Присутствие лиганда приводит к существенной модификации оптических свойств, например спектральному сдвигу экситонных полос, а также к эффекту спонтанного сворачивания, приводящему к изменению формы. Этот эффект наблюдался в нанопластинках халькогенидов кадмия с атомарно-тонкой толщиной менее одного нм и протяженными латеральными размерами, например CdSe и CdTe [55,56]. Более того, было показано, что обмен лигандов позволяет контролируемо сворачивать двумерные структуры CdTe [56]. Возможность контроля сворачивания в коллоидных наноструктурах представляет пример самоорганизации и контролируемых манипуляций с целью достижения новых оптических свойств. Чтобы детально изучить это явление был проведен обмен лиганда исходной олеиновой кислоты на ряд насыщенных карбоновых кислот C1-C17 (Таблица 3) с целью исследования эффекта длины лиганда.

Таблица 3. Гомологический ряд насыщенных карбоновых кислот с их условными обозначениями, названиями и формулами.

Обозначение	Тривиальное название	Систематическое название	Формула
C1	Уксусная	Этановая	CH_3COOH
C2	Пропионовая	Пропановая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
C3	Масляная	Бутановая	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
C4	Валериановая	Пентановая	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$
C5	Капроновая	Гексановая	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$
C6	Энантовая	Гептановая	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$
C7	Каприловая	Октановая	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$
C8	Пеларгоновая	Нонановая	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$
C9	Каприновая	Декановая	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$
C10	Ундециловая	Ундекановая	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$
C11	Лауриновая	Додекановая	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$
C12	Тридециловая	Тридекановая	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$
C13	Миристиновая	Тетрадекановая	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$
C14	Пентадециловая	Пентадекановая	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}$
C15	Пальмитиновая	Гексадекановая	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$
C16	Гептадекановая	Гептадекановая	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$
C17	Стеариновая	Октадекановая	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

Для обмена лигандов на основе насыщенных карбоновых кислот с различной длиной цепи разработаны оригинальные методики обмена исходной олеиновой кислоты, покрывающей поверхность наноструктур после синтеза, на ряд карбоновых кислот C1-C17. Обмен лигандов на поверхности наноструктур CdSe394OA толщиной 2 и 3 МС проведен двухэтапным методом. На первом этапе олеиновая кислота замещалась при комнатной температуре на уксусную кислоту за счет уменьшения коллоидной стабильности дисперсии наноструктур в гексане при покрытии короткоцепочечной уксусной кислотой. Целевой продукт отделялся центрифугированием. На втором этапе уксусная кислота замещалась на заданную кислоту с большей длиной цепи при нагреве до температур 110-150°C за счет отгонки уксусной кислоты. Схематичное изображение описанного процесса представлено на Рис. 28.



1. $\text{Cd}_{n+1}\text{Se}_n(\text{OA})_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Cd}_{n+1}\text{Se}_n(\text{CH}_3\text{COO})_2 \downarrow + 2\text{OA}$
2. $\text{C}_{n+1}\text{Se}_n(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH} \rightarrow \text{C}_{n+1}\text{Se}_n(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$

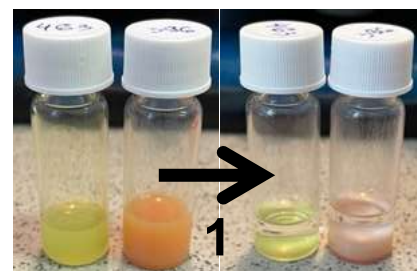


Рисунок 28. Схематичное изображение разработанной методики обмена карбоксилатных лигандов на поверхности атомарно-тонких структур CdSe с промежуточной стадией обмена. Снизу приведены упрощенные уравнения предполагаемых на разных стадиях реакций. Справа представлены фотографии, показывающие процесс выпадения в осадок на первой стадии при замене лигандов на поверхности на уксусную кислоту для наноструктур толщиной 2МС (оранжевый) и 3МС (желтый).

Полнота замещения олеиновой кислоты доказана методом FTIR по исчезновению полосы колебаний двойной связи на 3020 см^{-1} (Рис. 29а), а также по уменьшению отношения интенсивности полос метильных колебаний C-H (2925 см^{-1}) и колебаний карбоксильной группы COO^- на 1540 см^{-1} (Рис. 29б).

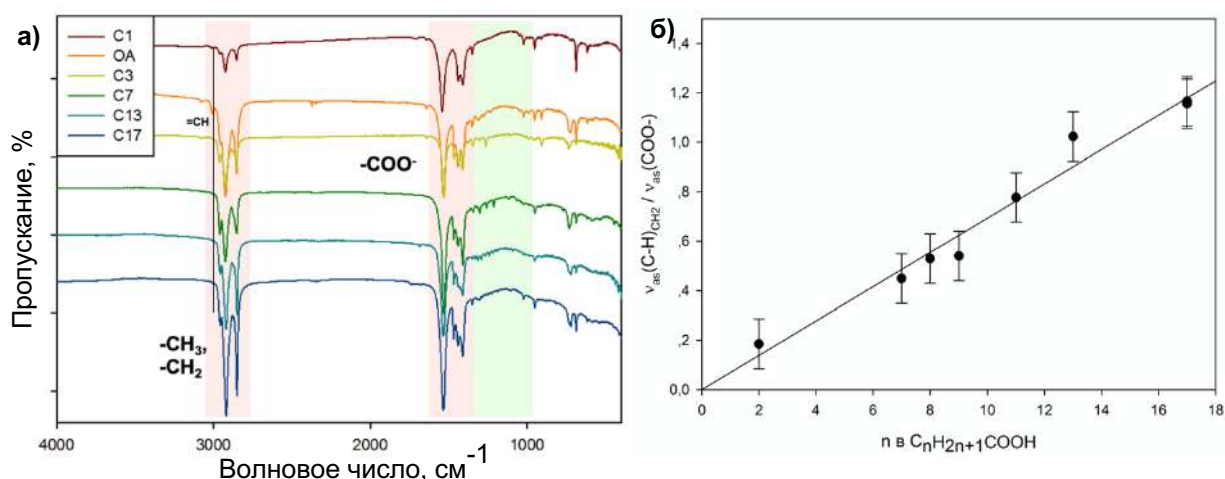


Рисунок 29. (а) ИК-спектры исходного образца CdSe394OA (оранжевый), образца CdSe394AcA , полученного на промежуточной стадии (бордовый), а также полученных в результате обмена целевых образцов CdSe394(C3-C17) ; (б) зависимость, показывающая увеличение интенсивности полос углеводородных колебаний относительно колебаний карбоксилатной группы при увеличении длины цепи кислот (выраженной в количестве атомов углерода в цепи - n).

Образование плотноупакованного самоогранизованного монослоя для лигандов на основе насыщенных карбоновых кислот подтверждено также методом FTIR. Наблюдалось появление новой группы полос в диапазоне волновых чисел $1370\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ (Рис. 29 зеленая область, Рис. 30), причем число полос N было связано с числом атомов углерода n соотношением $N = (n+1)/2$. По литературным источникам, данные полосы отвечают метиленовым колебаниям в плотноупакованном монослое углеводородных цепей [68], что ранее было обнаружено для самоорганизованных монослоев тиолов на поверхности золота [69]. Также наблюдался систематический сдвиг полос углеводородных колебаний в область меньших энергий (Рис. 30) при увеличении длины цепи, что согласуется с таковым эффектом для самих кислот.

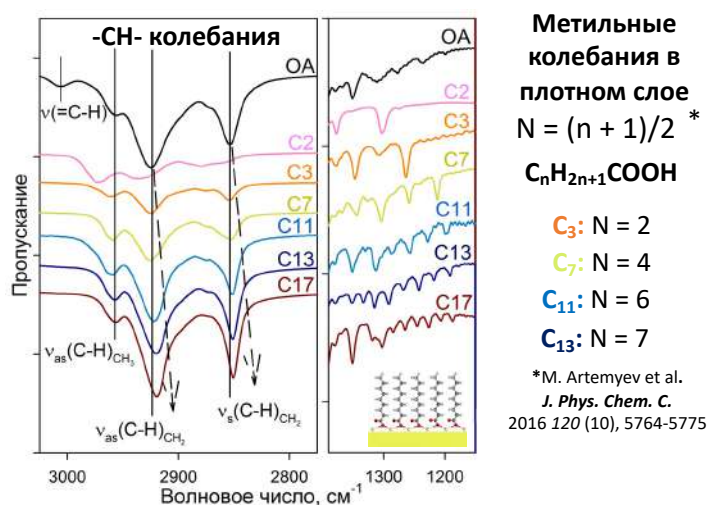


Рисунок 30. ИК-спектры исходного образца CdSe394OA (черный), а также полученных в результате обмена целевых образцов CdSe394(C3-C17) .

Аланин и фенилаланин

Обмен лиганда олеиновой кислоты в образце CdSe толщиной 2 МС на аминокислоту L-аланин и ее производное L-фенилаланин был проведен согласно впервые разработанной в рамках данной работы и описанной выше методике с промежуточной стадией. Схема данного обмена представлена на *Рис. 31*.

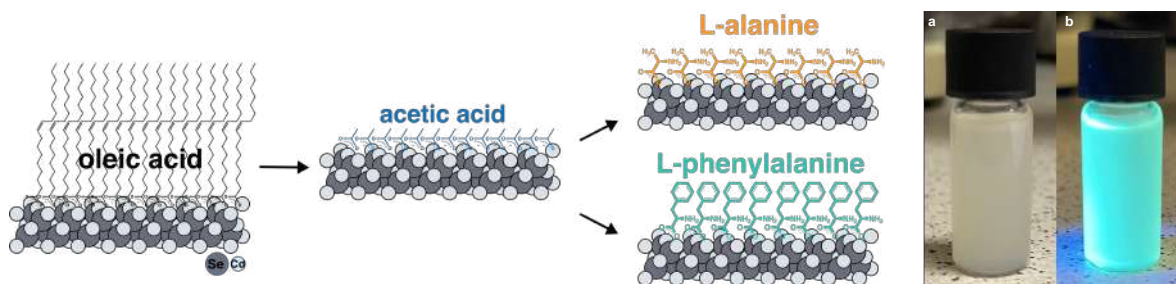


Рисунок 31. Схема двухэтапного метода обмена лигандов с промежуточной заменой на короткоцепочечную уксусную кислоту. Справа представлена фотография наноструктур CdSe394Phe (а) при комнатном освещении и (б) люминесценция при возбуждении с длиной волны 370 нм.

В результате проведенного обмена был получен раствор наноструктур CdSe394Phe серовато-белого цвета с интенсивной люминесценцией при облучении длиной волны 370 нм (*Рис. 31 справа*).

Полнота обмена для промежуточной стадии, а именно замещение длинноцепочечной ненасыщенной олеиновой кислоты короткоцепочечной уксусной была подтверждена спектрами FTIR по исчезновению полосы колебаний =C-H , а также уменьшению интенсивности колебаний углеводородных групп по отношению к колебаниям карбоксильной группы (*Рис. 32*).

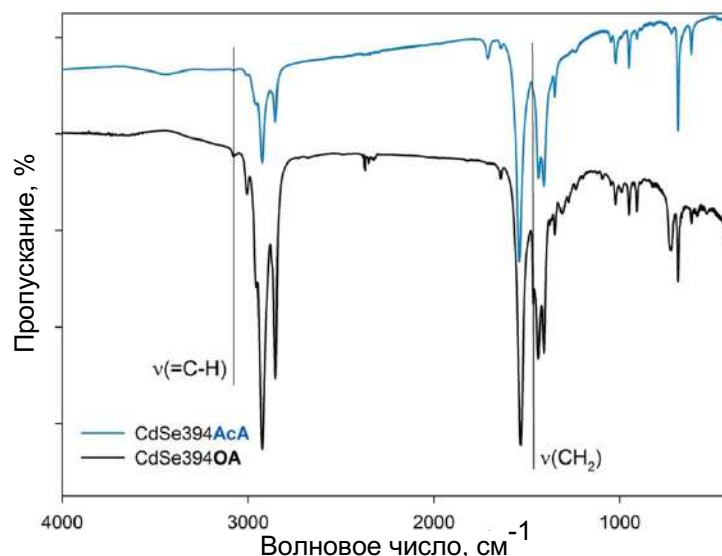


Рисунок 32. ИК-спектры исходного образца CdSe394OA (чёрная сплошная линия) и полученного на промежуточной стадии обмена CdSe394AcA (синяя сплошная линия).

Полноту замещения аминокислотных лигандов на базальной поверхности наноструктур CdSe и их координацию на ней анализировали методом FTIR. На Рис. 33 показаны ИК-спектры для свободного L-аланина, образца, покрытого лигандами L-аланина, и исходного образца с олеиновой кислотой на поверхности.

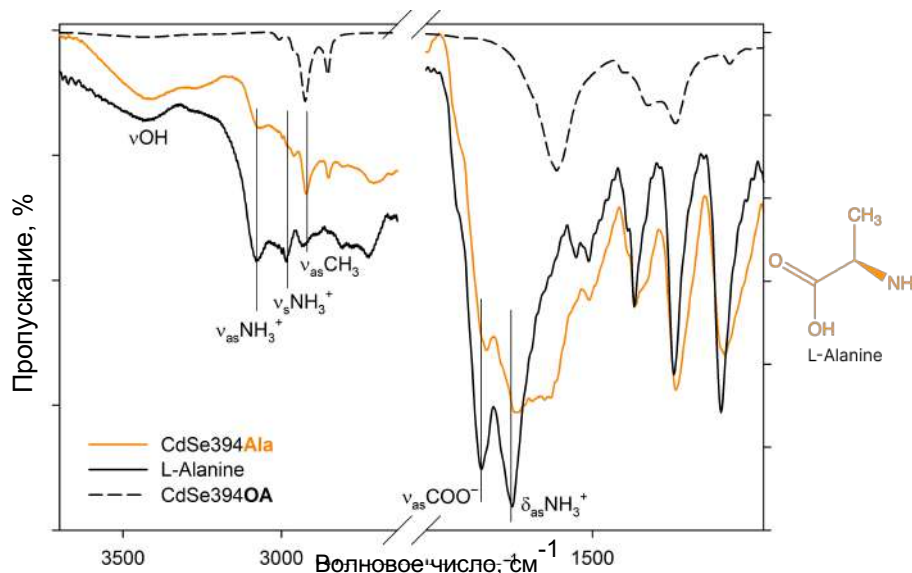


Рисунок 33. ИК-спектры образца CdSe394Ala, покрытого L-Ala (оранжевая линия). Черной сплошной линией показан ИК-спектр эталонного чистого L-аланина. Пунктирной черной линией показан ИК-спектр исходного образца CdSe394OA, покрытого олеиновой кислотой. Положения основных полос колебаний отмечены черными сплошными линиями. Спектры смещены для наглядности.

В спектре свободного L-аланина (рис. 33, черная сплошная линия) полоса около 3440 см^{-1} относится к валентным колебаниям гидроксильной группы -OH, которые могут возникать как из-за частично незаряженного состояния молекулы аланина, так и из-за воды, поглощенной таблеткой из воздуха во время измерений. Полоса 3290 см^{-1} приписывается валентным колебаниям группы NH_2 , наличие которой также указывает на наличие частично незаряженного состояния молекулы L-аланина [68]. Но выраженные полосы при 3087 и 3000 см^{-1} в литературе приписываются асимметричным и симметричным колебаниям заряженной группы NH_3^+ в цвиттерионном состоянии [70]. На заряженное состояние указывает наличие полосы валентных асимметричных колебаний COO^- при 1620 см^{-1} и деформационных асимметричных колебаний NH_3^+ при 1587 см^{-1} [70]. В области деформации C-H определены асимметричный (1455 см^{-1}) и симметричный (1410 см^{-1}) режимы деформационных колебаний CH_3 .

При переходе к образцу CdSe394Ala, покрытому лигандами L-аланина, в спектре (рис. 33, оранжевая линия) можно наблюдать сохранение основных колебательных

полос, характерных для L-аланина, но со смещением их положения и уширением полос. Таким образом, можно наблюдать уширение полосы асимметричных колебаний карбоксилатной группы в результате ее прикрепления к поверхности наноструктур. Также стоит отметить наличие незначительного вклада колебательных полос от неотмытой олеиновой кислоты на поверхности по сравнению с CdSe394OA, присутствие которого также видно на предыдущей стадии обмена с уксусной кислотой.

На Рис. 34 показаны ИК-спектры для свободного L-фенилаланина, образца, покрытого лигандами L-фенилаланина, и исходного образца с олеиновой кислотой на поверхности. В спектре чистого L-фенилаланина наблюдаются в основном те же полосы, что и в спектре ранее описанного L-аланина. В спектре чистого L-фенилаланина ярко выражены полосы: колебания гидроксильной группы (3443 см^{-1}), асимметричные (3068 см^{-1}) и симметричные (3034 см^{-1}) валентные колебания заряженной NH_3^+ группы цвиттерионной формы [70], алкильные колебания ($2964\text{--}2940\text{ см}^{-1}$), асимметричные (1608 см^{-1}) и симметричные (1525 см^{-1}) деформационные колебания группы NH_3^+ и асимметричные колебания карбоксилатной группы COO^- (1587 см^{-1}) цвиттерионной формы. Кроме того, имеется небольшой вклад ароматических колебаний $\text{C}=\text{C}$ в виде плеча при 1625 см^{-1} [71].

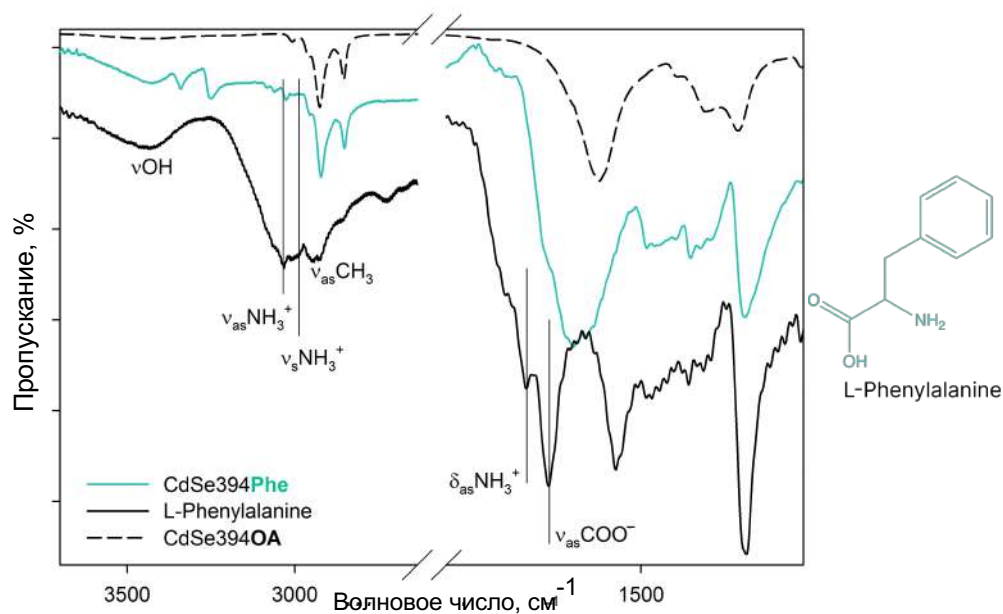


Рисунок 34. ИК-спектры образца CdSe394Phe, покрытого L-фенилаланином (бирюзовая линия). Черной сплошной линией показан ИК-спектр свободного эталонного L-фенилаланина. Пунктирной черной линией показан ИК-спектр исходного образца CdSe394OA, покрытого олеиновой кислотой. Положения основных полос колебаний отмечены черными сплошными линиями. Спектры смещены для наглядности.

В случае образца CdSe394Phe, покрытого лигандом L-фенилаланина на поверхности, спектр FTIR (Рис. 33) на первый взгляд дает те же полосы гидроксильной группы (3449 см^{-1}) и группы NH_3^+ (3035 см^{-1}), что и для чистого L-фенилаланина, однако, последние заметно менее выражены, в то время как появляются отчетливые полосы при $3349/3259\text{ см}^{-1}$, относимые к группе NH_2 [72]. Таким образом, можно сделать вывод, что L-фенилаланин существует в анионной форме на поверхности наноструктур [72]. Для асимметричных колебаний карбоксильной группы (1567 см^{-1}) наблюдается сдвиг в область более низких энергий, что также соответствует анионной форме и указывает на присоединение к поверхности. В то же время стоит отметить присутствие незамещенной олеиновой кислоты, из-за которой видны колебания углеводородных цепей и вклад в колебания карбоксильной группы.

Для удобства все основные распределения колебаний по ИК-спектрам L-аланина, CdSe394Ala, L-фенилаланина и CdSe394Phe, показанные на рисунках 33 и 34, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Краткое описание распределения основных колебаний в ИК-спектрах L-аланина, CdSe394Ala, L-фенилаланина и CdSe394Phe, показанное на рисунках 33 и 34.

Ala	CdSe394Ala	Phe	CdSe394Phe	Колебания ^{70,71}
3445	3438	3451	3449	νOH
3290	3290		3349/3259	νNH_2
3087	3085	3040	3035	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
3000		3015		$\nu_{\text{s}}\text{NH}_3^+$
2944	2928	2964	2963	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2910	2858	2940	2925	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
1621		1587	1567	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$
1587		1608		$\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
1516/1502		1525		$\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$
1455				$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1410				$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1360				$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$

2. Морфология и кристаллическая структура

Для анализа морфологии и кристаллической структуры атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия были проведены такие методы исследования как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), растровая (РЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия, а также электронная и рентгеновская дифракция, дифракция в области малых углов. Стоит отметить тот факт, что вследствие малой толщины и наноразмерности в процессе анализа изучаемых наноструктур возникает множество сложностей, будь то «прожигание» наноструктур на ПЭМ потоком электронов в попытках добиться большей четкости фотографий, расплывчатые данные СЭМ из-за органической лигандной шубы, в которой вязнет игла микроскопа, или слабой электронной дифракции и значительно уширенных сигналов в данных рентгеновской дифракции из-за атомарной толщины. Перечисленные проблемы требуют тщательного анализа и оригинальных подходов к интерпретации полученных данных.

2.1. Атомарно-тонкие структуры с лигандами олеиновой кислоты на поверхности

ПЭМ-изображения исходных синтезированных наноструктур CdSe с лигандами олеиновой кислоты на поверхности (*Рис. 35 а*) демонстрируют однородные по форме и размеру листы, свернутые в свертки вследствие эффекта спонтанного сворачивания, вызванного деформациями на поверхности [56]. Средние плоскостные размеры наноструктур (*Рис.35 в*) составили около 80 нм, аналогично данным [55]. Наблюдение некоторых единичных наночастиц с торца (*Рис. 35 б*) в совокупности с изображениями РЭМ (*Рис. 35 г*) позволяют говорить именно о свернутой морфологии наноструктур, образующих объемные «рулончики», а не просто сложенных нанол листах.

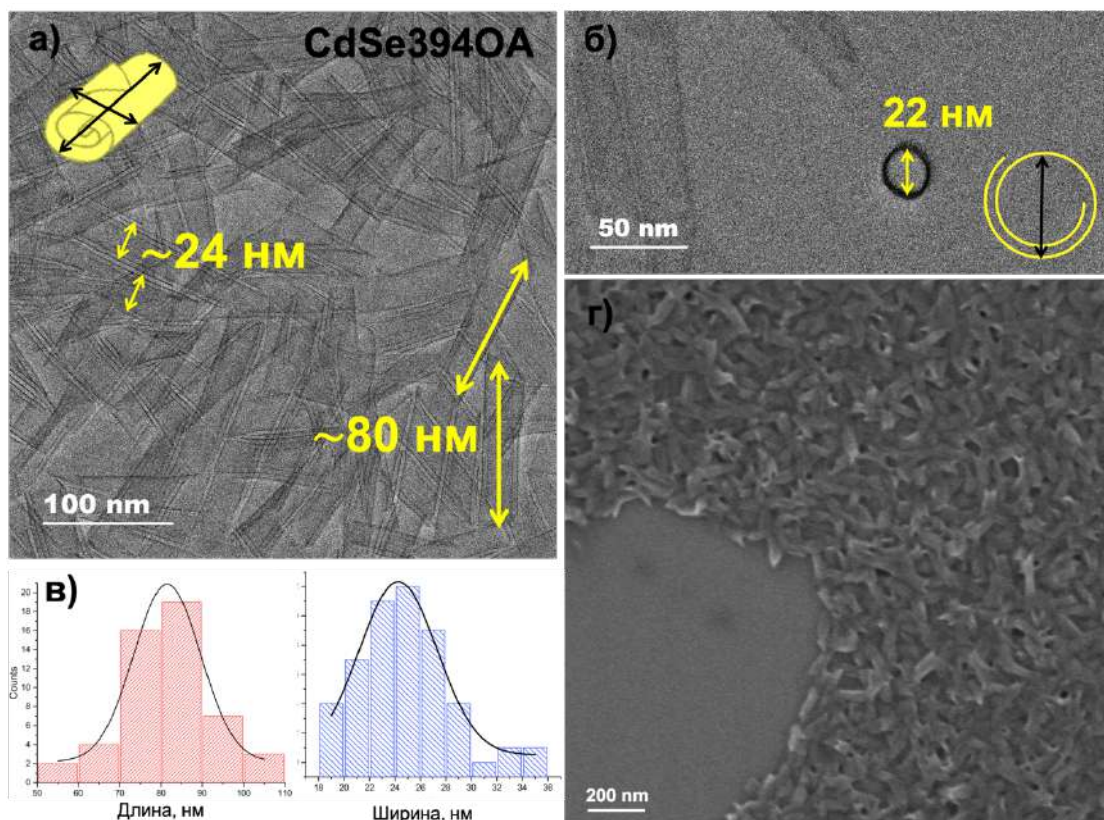


Рисунок 35. ПЭМ изображения а) атомарно-тонких наноструктур CdSe394OA; демонстрация торца свернутой наноструктуры; в) распределение по длине и ширине свертков CdSe394OA; г) данные РЭМ для наноструктур CdSe394OA.

Для изучения кристаллической структуры и направления сворачивания наноструктур был использован метод дифракции электронов на выбранных участках. Изображение ПЭМ единичной наноструктуры CdSe394OA и соответствующая дифракция показаны на Рис. 36а,б. Наблюдаемые паттерны дифракционной картины могут быть проиндексированы для кубической структуры цинковой обманки F4-3m с осью [001], перпендикулярной плоскости нанолиста. Отмеченные на Рис. 36б отражения приписываются направлениям [111] и [220], тогда сворачивание для наноструктуры CdSe394OA происходит вдоль направления [110].

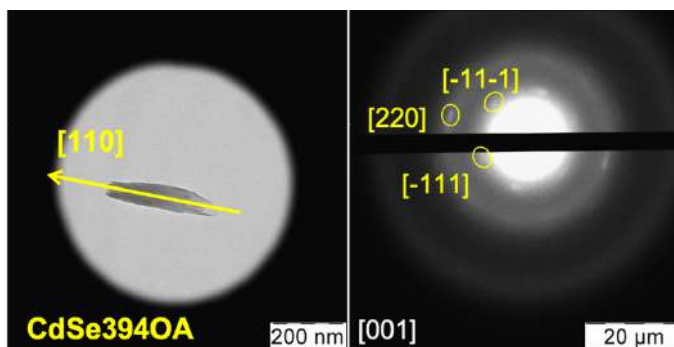


Рисунок 36. (а) ПЭМ изображение единичной наноструктуры CdSe394OA; стрелочкой показано направление сворачивания. (б) ЭД для выбранной области.

Для атомарно-тонких структур толщиной 3 монослоя ($\text{CdSe}_{463}\text{OA}$) по данным ПЭМ (*Рис. 37*) наблюдается схожая картина: ансамбль однородных по форме свернутых листов с латеральными размерами около 80 нанометров.

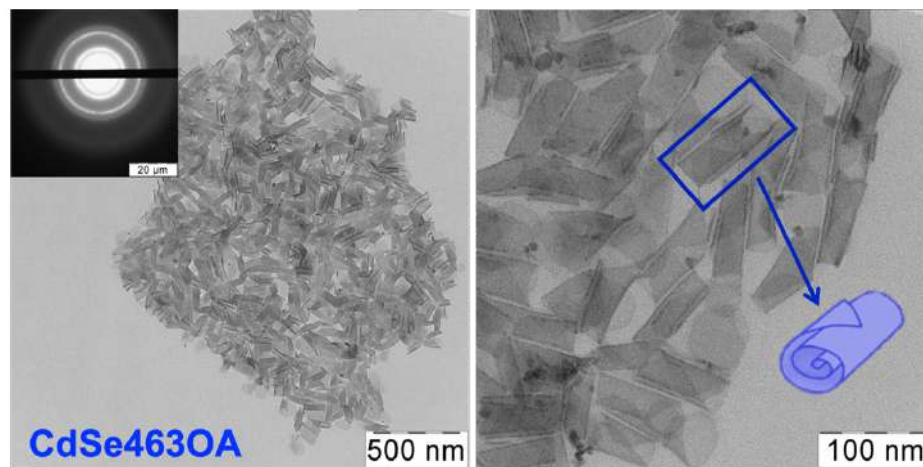


Рисунок 37. ПЭМ изображения атомарно-тонких наноструктур $\text{CdSe}_{463}\text{OA}$. На вставке показана электронная дифракция для данного образца.

При проведении синтеза с использованием исходных наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{OA}$ в качестве затравочных в течение длительного времени при пониженной концентрации прекурсоров удалось вырастить протяженные многостенные (вследствие многократного сворачивания) наноструктуры. ПЭМ-изображения наноструктур CdSe , полученных в результате последовательного «разращивания» для второй и третьей итерации синтеза представлены на *Рис. 38* в левой и правой части соответственно. Проведение синтеза в несколько стадий позволяет достичь латеральных размеров, в несколько раз превышающих исходные (отдельные наноструктуры достигают длины 600 нм). Стоит, однако, отметить тот факт, что с каждой последующей итерацией разница в размерах наноструктур становится все менее ощутимой, а примесных и дефектных состояний все больше – это связано с температурными особенностями: для дальнейшего увеличения наноструктур необходимо повышение температуры роста, которое начинает перекрываться с температурным диапазоном получения следующих по толщине наноструктур (ЗМС).

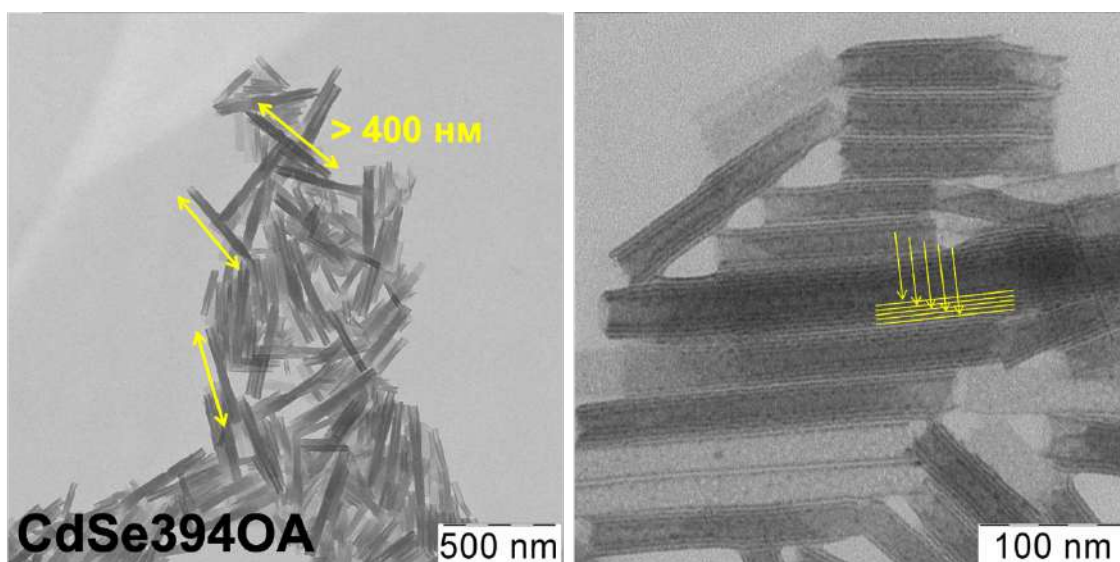


Рисунок 38. ПЭМ изображения атомарно-тонких наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{OA}$ с увеличенными латеральными размерами, полученных на второй (слева) и третьей (справа) итерациях синтеза.

По данным РЭМ (Рис. 39) можно судить о сохранении наноструктурами при увеличении латеральных размеров однородного ансамбля объемных свертков, формирующих на подложке пористую структуру.

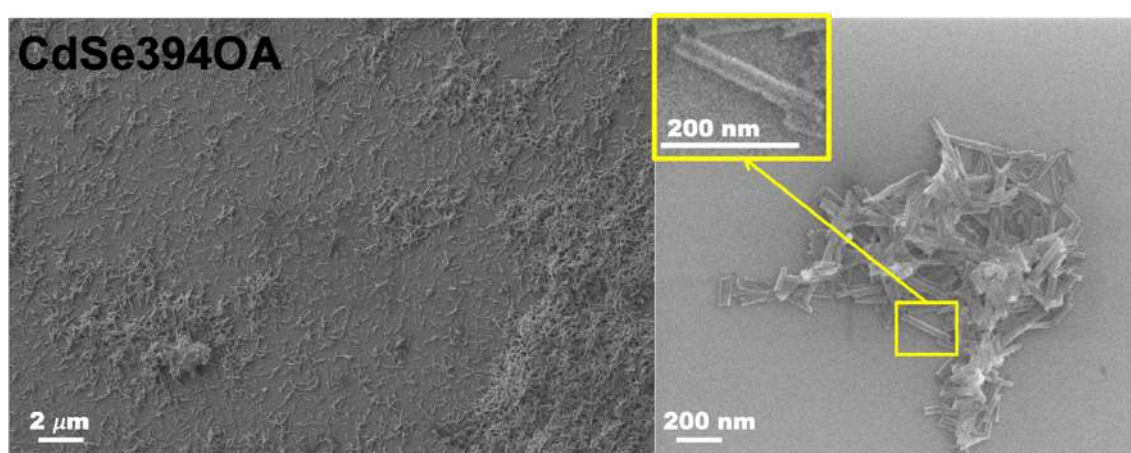


Рисунок 39. Данные РЭМ для атомарно-тонких структур $\text{CdSe}_{394}\text{OA}$ с увеличенными латеральными размерами.

Вследствие эффекта спонтанного сворачивания увеличение поперечных размеров приводит к многократному сворачиванию (Рис. 40) с формированием многостенных структур (до 5 стенок), что приводит к усилению наблюдаемых в оптических свойствах эффектов.

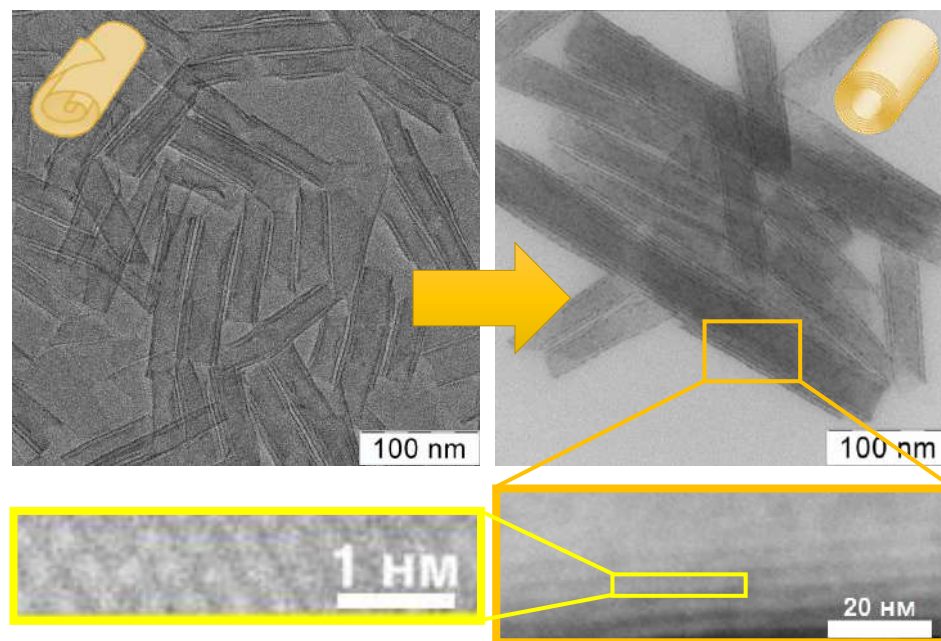


Рисунок 40. ПЭМ изображения исходных атомарно-тонких наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{O}_4$ и наноструктур с увеличенными латеральными размерами, полученных методом роста на завтраках.

2.2. Атомарно-тонкие структуры с лигандами насыщенных карбоновых кислот на поверхности

ПЭМ-изображения для атомарно-тонких структур селенида кадмия с лигандами карбоновых кислот на поверхности представлены на Рис. 41 (для демонстрации выбраны $\text{CdSe}_{394}\text{C}_3$ и $\text{CdSe}_{394}\text{C}_7$).

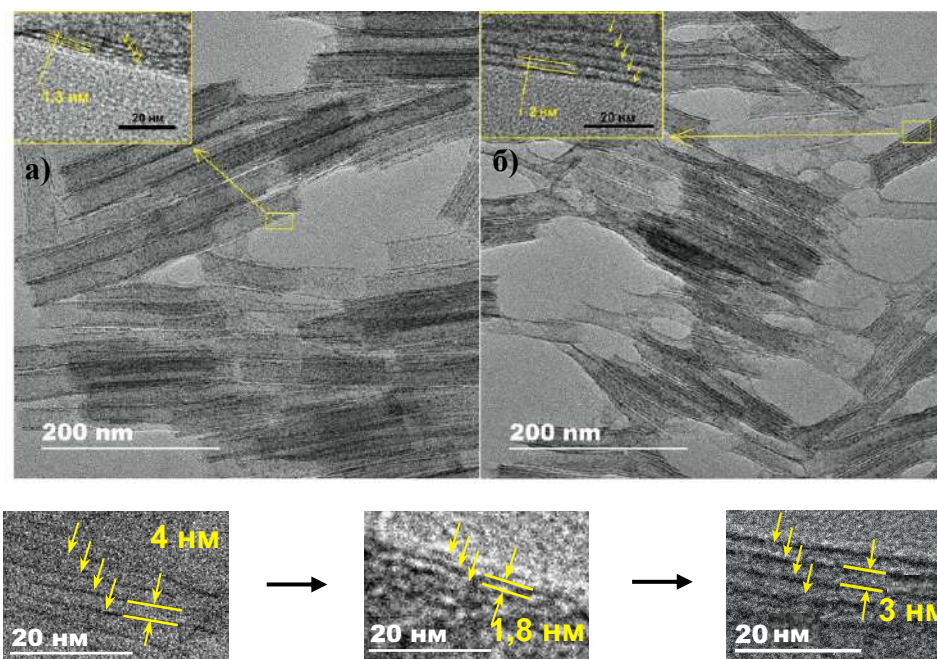


Рисунок 41. ПЭМ-изображения синтезированных в виде свертков наноструктур (а) $\text{CdSe}_{394}\text{C}_3$, покрытых лигандами масляной кислоты, и (б) наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{C}_7$, покрытых лигандами каприловой кислоты. На вставках внизу показано изменение межстенных расстояний в процессе обмена с промежуточной стадией (с олеиновой кислоту на уксусную кислоту и далее на стеариновую).

Исходя из данных ПЭМ можно судить о сохранении морфологии наноструктур после проведенного лигандного обмена на поверхности, однако наблюдается изменение межстенного расстояния (*Рис. 41 нижняя вставка*). При переходе от лигандов олеиновой кислоты к уксусной наблюдается уменьшение расстояния между соседними стенками в свернутой структуре с 4 до 1,8 нм, что согласуется с уменьшением длины углеводородной цепи. При последующем замещении на стеариновую кислоту расстояние увеличивается, но остается несколько меньше исходных значений, что согласуется с конформацией насыщенной стеариновой кислоты на поверхности, обладающей большим количеством свободы при паковке на поверхности наноструктур в отличие от олеиновой кислоты с двойной связью.

Дополнительный анализ формы свернутых наноструктур проведен методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображение высушенного образца наноструктур CdSe, покрытых масляной кислотой, с латеральными размерами до 400 нм (*Рис. 42*) показывает ансамбль объемных наноструктур цилиндрической формы, что вполне согласуется с полученным из ПЭМ изображениями свернутых нанолистов. Можно заметить, что наноструктуры сохраняют свою форму при высушивании. Это наблюдение позволяет сделать предположение о пористой структуре системы наноструктур, нанесенных на подложку.

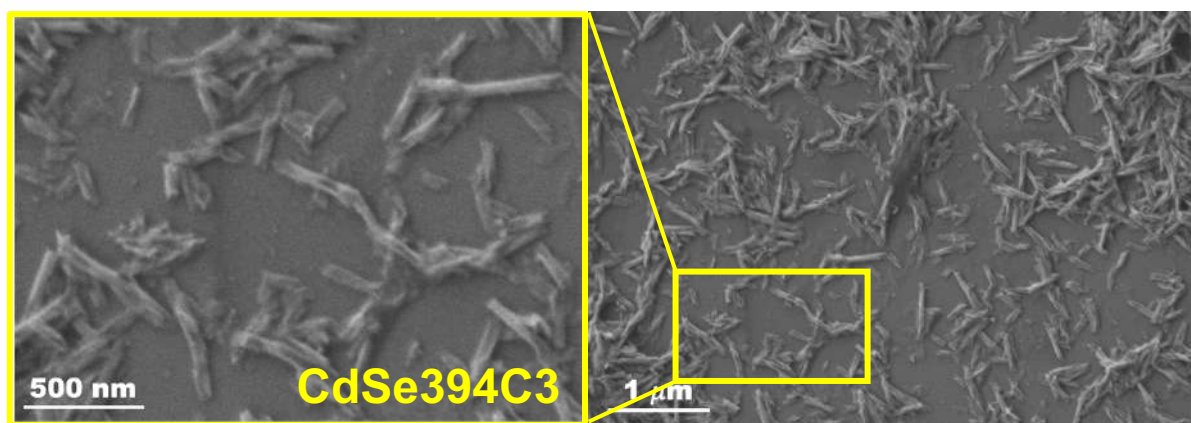


Рисунок 42. РЭМ-изображения синтезированных в виде свертков наноструктур CdSe394C3, покрытых лигандами масляной кислоты.

На *Рис. 43* представлены результаты обработки данных, полученных методом АСМ. Не смотря на погрешность результатов из-за наличия на полупроводниковом ядре органической шубы лигандного слоя на уровне 5 нм, можно наблюдать явное изменение в радиусе сворачивания наносвертков. При переходе от CdSe394ОА, покрытых лигандом длинноцепочечной ненасыщенной олеиновой кислоты, к

CdSe394AcA с короткой уксусной кислотой на поверхности диаметр сворачивания (высота свертка) уменьшается практически в 1,5 раза (с 31 нм до 20 нм), тогда как при дальнейшей замене на каприловую кислоту ($C_7H_{15}COOH$), напротив, наблюдается его увеличение. Данное наблюдение согласуется с данными ПЭМ, приведенными на *Рис. 41*.

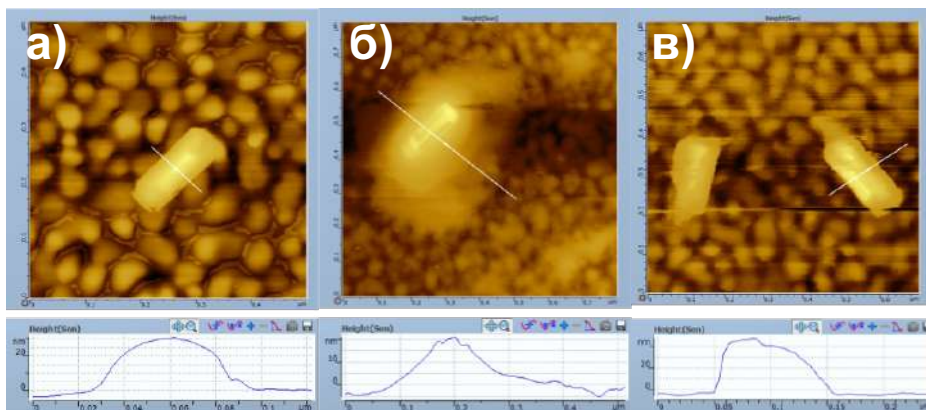


Рисунок 43. АСМ-изображения и их профили для синтезированных в виде свертков наноструктур (а) CdSe394OA, (б) CdSe394Cl и (в) CdSe394C7.

Прецизионный анализ межстеночного расстояния проведен методом малоугловой рентгеновской дифракции (*Рис. 44*). Обнаружены периодические отражения (до 8 отражений) в области малых углов в диапазоне $1-15^\circ 2\theta$, соответствующие периодическому расположению стенок в свернутой наноструктуре, что показано на *Рис. 44*. Замена лигандов на насыщенные карбоновые кислоты с разной длиной цепи приводит к систематическому сдвигу положения отражений в область меньших волновых векторов при увеличении длины цепи, что согласуется с разворачиванием свертка при увеличении межстеночных расстояний. Помимо основных отражений на периодичности наноструктуры была обнаружена вторая серия узких отражений, отвечающая периодичности, связанной с упаковкой цепей молекул насыщенных кислот на поверхности наноструктур.

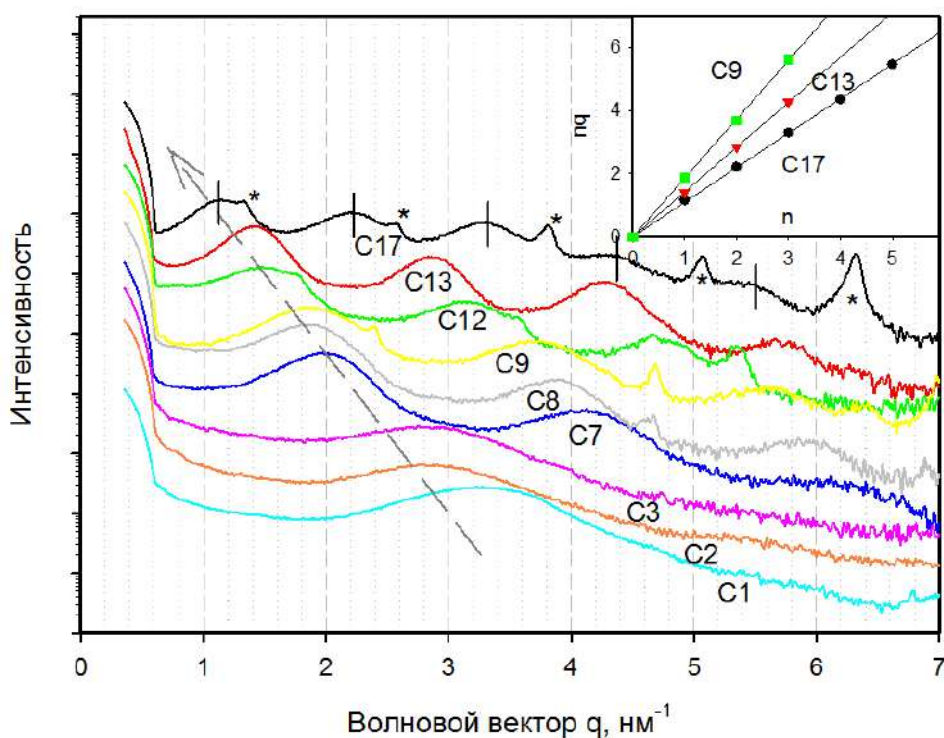


Рисунок 44. Данные дифракции в области малых углов, представленные в координатах волнового вектора, показывающие периодическую структуру для наноструктур CdSe_{394} с лигандами насыщенных карбоновых кислот на поверхности (от C1 – уксусной до C17 – стеариновой). Штрихами показано положение дифракционных максимумов, расстояние между которыми соответствует периоду повторяемости. Звездочками обозначены максимумы вторичной периодичности, связанные с упаковкой молекул лигандов на поверхности наноструктур. Вставка наглядно показывает уменьшение наклона зависимости периода повторяемости от номера максимума, что демонстрирует уменьшение периодичности в структуре при уменьшении длины цепи карбоновой кислоты на поверхности.

Анализ периода повторяемости, вычисленный из набора максимумов отражений, позволил построить зависимость периода от числа атомов n в углеводородной цепи кислоты, что показано на Рис. 45. Наблюдалась линейная зависимость с фактором корреляции $R^2=0.9910$, соответствующая уравнению $y=1.32+0.25x$. Отсечка, соответствующая нулевому n , позволила определить удвоенный размер карбоксильной группы, соответствующий 0.32 нм. Исходя из удвоенной длины лиганда в периоде повторяемости, длина, соответствующая связи единичной связи углерод-углерод, составила 0.125 нм. Эта величина меньше табличного значения для связи углерод-углерод 0.154 нм в насыщенных алканах. Данное расхождение указывает на наклонную ориентацию углеродных цепей в монослое лигандов на поверхности наноструктуры. Сравнение указанных длин связей позволило найти угол наклона углеводородной цепи лиганда относительно поверхности нанолита, составивший 36° . Данный угол близок к величине,

приводимой в литературе для самоорганизованных монослоев молекул длинноцепочечных тиолов на поверхности золота, имеющих угол наклона углеводородной цепи 33° , что указывает на схожую природу самоорганизованного монослоя лиганда на поверхности наноллистов CdSe и подтверждает плотноупакованный характер укладки углеводородных хвостов лигандов.

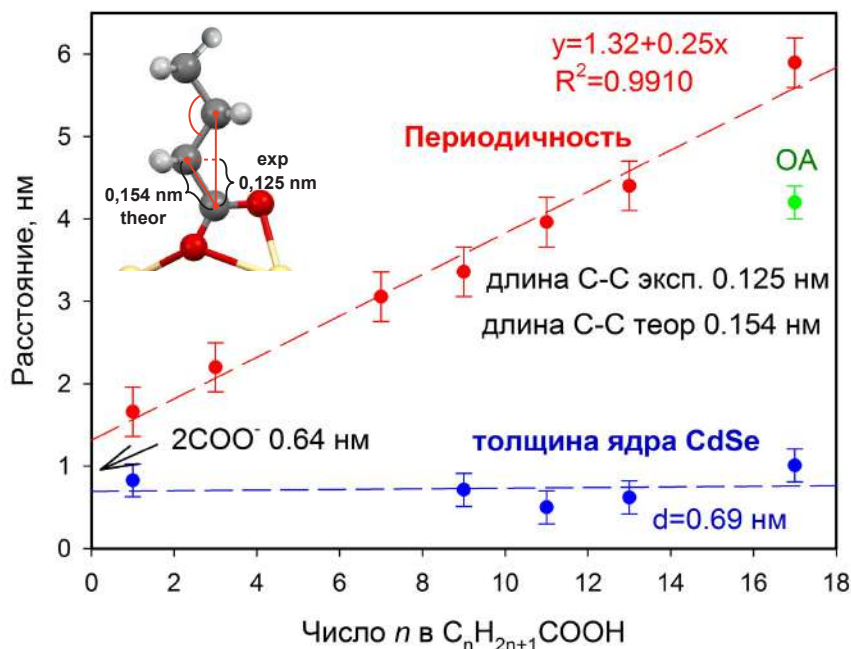


Рисунок 45. Зависимость межстенного расстояния в свертках наноструктур от длины молекулы кислоты, выраженной в числе атомов углерода.

2.3. Атомарно-тонкие структуры с хиральными лигандами на поверхности

- Цистеин

Для образцов, полученных в результате обмена олеиновой кислоты на поверхности на лиганды L-цистеина данные ПЭМ представлены на Рис. 46. Исходя из данных ПЭМ можно сделать вывод о преимущественном сохранении свернутой морфологии наноструктур, как и в случае с карбоксилатными лигандами. Однако стоит отметить то факт, что стенки свертков словно потеряли свою жесткость: на смену прямым и четким линиям пришли волнистые и изогнутые, что можно отнести к монодентатной координации лигандов цистеина на поверхности и связыванию исключительно за счет сульфгидрильной группы, которая по своим размерам оказывается значительно меньше карбоксилатной. При достаточном приближении

можно наблюдать атомные плоскости и формирование колонн атомов в наноструктурах CdSe394Cys (Рис 46 б).

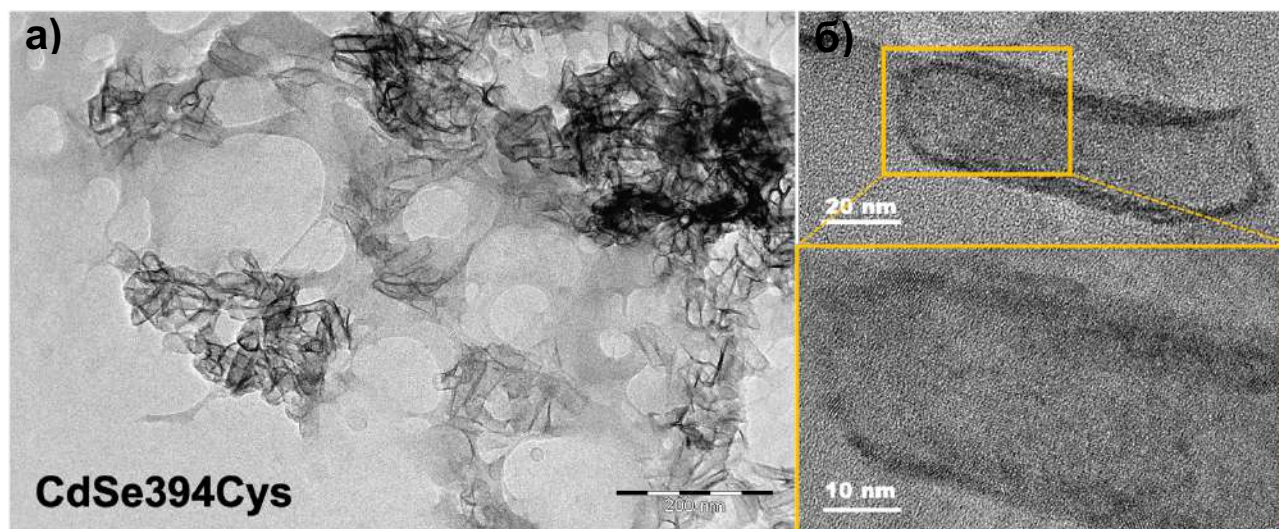


Рисунок 46. ПЭМ-изображения (а) синтезированных в виде свертков наноструктур CdSe394Cys, покрытых лигандами L-цистеина, и (б) отдельно взятой свернутой наноструктуры CdSe394Cys. На вставке показаны атомные плоскости при достаточном увеличении структуры с высоким разрешением.

- Ацетицистеин

Для образцов, полученных в результате обмена олеиновой кислоты на лиганды N-ацетил-L-цистеина в неполярном растворителе ТГФ данные ПЭМ представлены на Рис. 47. ПЭМ-изображения синтезированных наноструктур CdSe394ОА и CdSe463ОА (рис. 47а и рис. 47в) показывают однородные по форме и размеру листы, свернутые в свертки благодаря эффекту спонтанного сворачивания [55,56]. Средние латеральные размеры наноструктур составляют около 80 нм. Модификация структуры цинковой обманки в НС CdSe была подтверждена методом электронной дифракции, который выявил последовательность отражений, характерных для кубической модификации CdSe (см. вставки на рис. 47а и рис. 47в). Эти данные согласуются с результатами предыдущих исследований, подтверждая соответствующую кристаллическую структуру нанопластинок. При замене лигандов на поверхности в случае наноструктур CdSe394AcCys (Рис. 47б) можно наблюдать сохранение сворачивания, тогда как для CdSe463AcCys (Рис. 47г) наблюдаются плоские нанолиты. Данное наблюдение может быть связано с различной координацией N-ацетил-L-цистеина на поверхности, показанной методом FTIR. EDX-картирование (Рис. 47д) подтвердило однородность покрытия лигандом N-ацетил-L-цистеина базальных плоскостей НС CdSe.

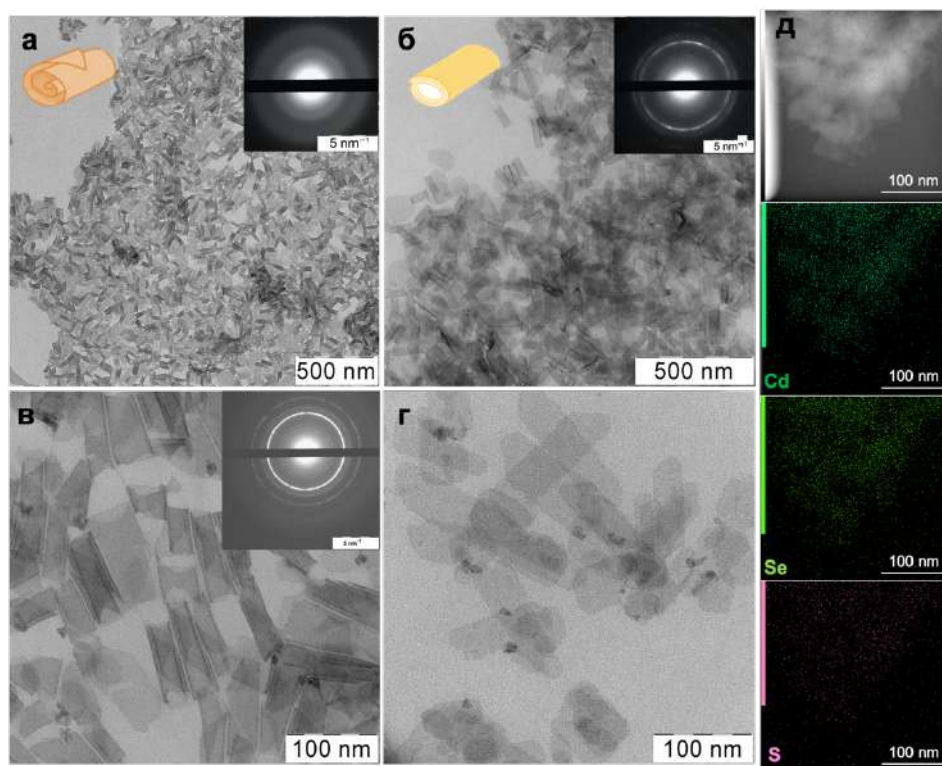


Рисунок 47. ПЭМ-изображения (а) синтезированных в виде свертков наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{OA}$, покрытых лигандами олеиновой кислоты, и (б) тех же наноструктур после обмена с L-AcCys ; ПЭМ-изображения (в) синтезированных в виде свертков наноструктур $\text{CdSe}_{463}\text{OA}$, покрытых лигандами олеиновой кислоты, и (г) тех же наноструктур после обмена с L-AcCys ; на вставках показано изображение дифракции электронов. (д) EDX-отображение $\text{CdSe}_{394}\text{AcCys}$, покрытого лигандом L-AcCys .

Данные ПЭМ для образцов, полученных в результате обмена в диоксане представлены на Рис. 48. На Рис. 48а представлены ПЭМ-изображения исходных синтезированных НС CdSe с лигандами олеиновой кислоты на поверхности, свернутых в свертки вследствие эффекта спонтанного сворачивания. Средние плоскостные размеры НС составили около 90 нм. С использованием роста на затравках удалось синтезировать наноструктуры с сохраненной атомной толщиной в 2 монослоя и увеличенными латеральными размерами до 350 нм. ПЭМ-изображения полученных наноструктур CdSe (рис. 48б) демонстрируют увеличение поперечных размеров до 330 ± 30 нм. После обмена поверхностных лигандов на лиганды N-ацетил-L-цистеина морфология наноструктур была также сохранена, что было подтверждено с помощью ПЭМ-анализа. На ПЭМ-изображениях увеличенных НС CdSe с N-ацетил-L-цистеиновым лигандом (рис. 48в) видны свернутые наноструктуры с латеральными размерами около 310 ± 40 нм, что в целом соответствует средним размерам до эксперимента. Можно обратить внимание, что наблюдается небольшая доля развернутых плоских наноструктур, что может быть связано как с разворачиванием

наноструктур вследствие бидентантного присоединения молекулы N-ацетил-L-цистеина, так и с нанесением на подложку.

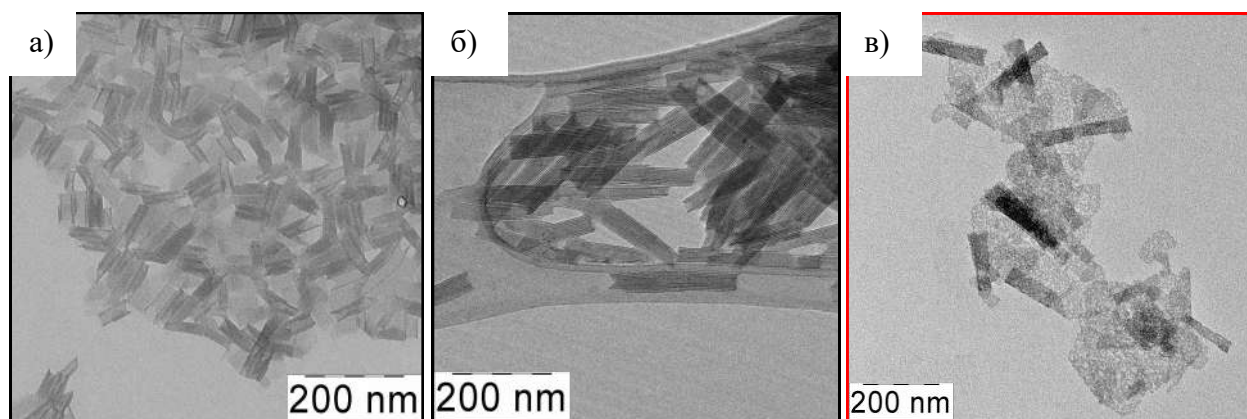


Рисунок 48. ПЭМ-изображения (а) исходных наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{OA}$, покрытых лигандами олеиновой кислоты, (б) тех же наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{OA}$ после увеличения латеральных размеров, (в) увеличенных наноструктур после замены лигандов на L-ACC.

Изображение ПЭМ единичной наноструктуры $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$ и соответствующая дифракция показаны на Рис. 49а. Наблюдаемые паттерны дифракционной картины могут быть проиндексированы для кубической структуры цинковой обманки F4-3m с осью [001], перпендикулярной плоскости нанолиста. Отмеченные на Рис. 49а отражения приписываются направлениям [111] и [220], тогда сворачивание для наноструктуры $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$ происходит вдоль направления [110].

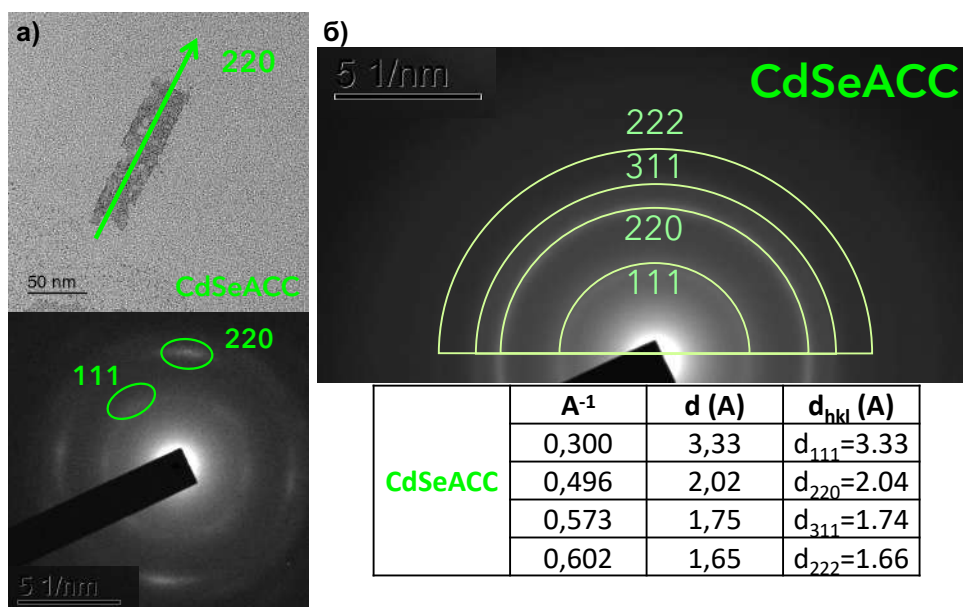


Рисунок 49. (а) ПЭМ изображение единичной наноструктуры $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$; стрелочкой показано направление сворачивания. Снизу показана ЭД для выбранной области. (б) Дифракционная картина для ансамбля наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$ и рассчитанные

На Рис. 49 б показаны результаты дифракции для ансамбля наноструктур. Дифракционные максимумы были проиндексированы, рассчитанные значения соответствуют кубической кристаллической решетке цинковой обманки.

Для детального изучения кристаллической структуры исходных и полученных в результате обмена лигандов наноструктур был проведен анализ методом рентгеновской дифракции. Вследствие атомарной толщины и анизотропии стандартная и достаточно простая структура цинковой обманки для полупроводника CdSe преобразуется в насыщенную дифракционную картину для наноструктур CdSe₃₉₄OA (Рис. 50).

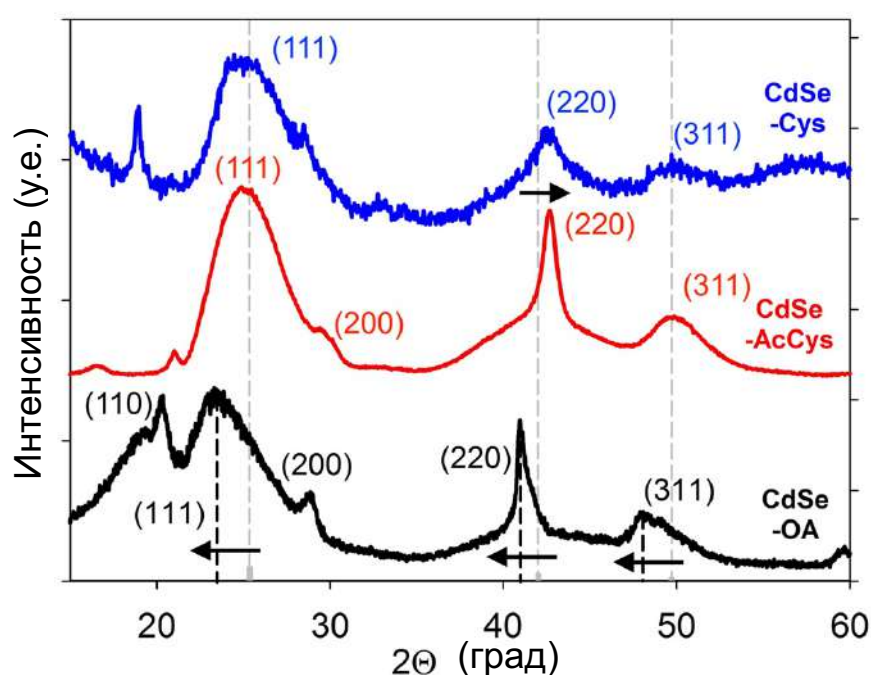


Рисунок 50. Данные рентгеновской дифракции для CdSe₃₉₄OA (черный), CdSe₃₉₄AcCys (красный) и CdSe₃₉₄Cys (синий). Серыми штрихами отмечено положение рефлексов для сфалерита по данным карточки (19-191). Стрелками отмечены сдвиги относительно данных карточки.

Были обнаружены узкие (200), (220) и широкие (111), (311) рефлексы со сдвигом в положении на 2 градуса относительно эталонной структуры цинковой обманки (карточка JSPDD №19-191). Неэквивалентность направлений в плоскости и перпендикулярно ей для сильно анизотропных наноструктур приводит к появлению запрещенного для сфалерита рефлекса (110) при 20 градусах вследствие эффекта тетрагонального искажения, наблюдаемого ранее [55,73]. Заменяв структуру цинковой обманки F4-3m на пространственную группу P42m9, рентгеновские данные были проиндексированы с полученными параметрами решетки $a = 0,6210(4)$ нм и $c = 0,742(1)$

нм, это больше, чем у эталонной цинковой обманки $a = 0,6077$ (карточка JSPDD №19-191), что указывает на вызванное лигандом расширение решетки.

После замены лиганда дифракционные картины указывают на искажение кристаллической структуры (Рис. 50). Как образцы, покрытые Cys, так и образцы, покрытые AcCys, демонстрируют сохранение основных отражений структуры цинковой обманки. Однако положения рефлексов на 2Θ смещаются в сторону больших углов как для лигандов Cys, так и для AcCys, что указывает на сильное сжатие плоскости наноллистов. Индексация рентгеновских данных дает меньшие параметры решетки $a = 0,6013(2)$ нм и $c = 0,709(7)$ нм, что почти одинаково для наноструктур, покрытых Cys и AcCys, и подтверждает участие тиоловой группы, вносящей меньшие напряжения в поверхностном слое вследствие меньшего размера по сравнению с карбоксилатной группой, в связывании с поверхностью наноструктуры. Стоит так же отметить, что наблюдаемые для CdSeCys узкие интенсивные отражения вероятнее всего связаны с паковками органических молекул и наблюдались ранее в похожих системах.

- Олеилцистеин

На Рис. 51 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии для наноструктур, покрытых олеилцистеином. На данном рисунке также можно видеть свёртки, но уже существенно менее однородные по форме и размерам. Четких двойных стенок при сворачивании, как в случае с олеиновой кислотой, уже практически не наблюдается, наноструктуры частично развернуты, однако, по-прежнему можно наблюдать сохранение двумерной морфологии.

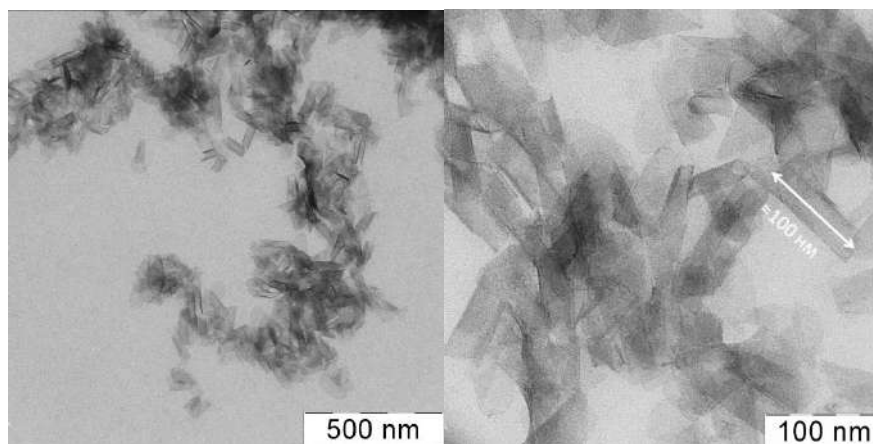


Рисунок 51. Электронные фотографии для образцов CdSe394OICys, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

После замены олеиновой кислоты на поверхности исходных наноструктур (Рис. 52а) на лиганды L-аланина (Рис. 52б) свернутая морфология преимущественно сохраняется, но с некоторой потерей однородности. Это может быть связано с многоступенчатым характером процесса обмена и требует дальнейшей оптимизации условий синтеза.

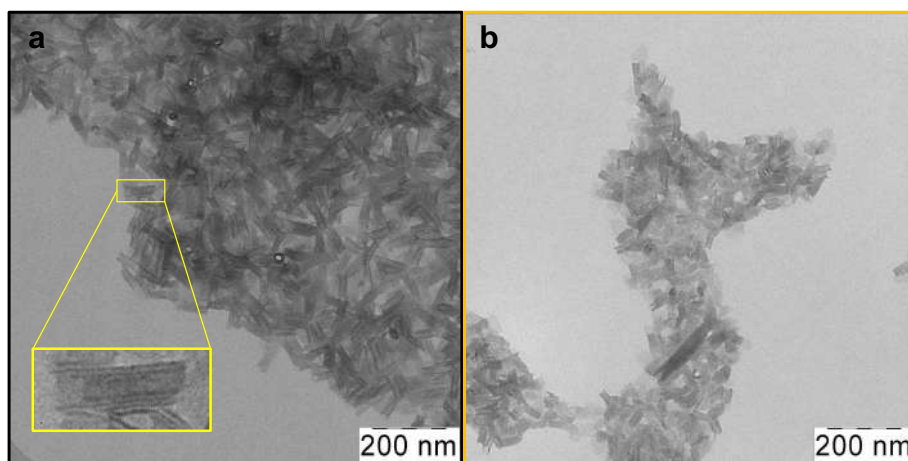


Рисунок 52. ПЭМ-изображения (а) синтезированных наноструктур $CdSe_{394}OAs$, покрытых лигандами олеиновой кислоты, и (б) тех же НС после замены лиганда на L-Ala.

В случае с заменой на лиганд L-фенилаланина (Рис. 53) примечательным является факт получения плоских нанолистов в отличие от свернутых с олеиновых кислотой на поверхности. Это может быть связано со стерическим эффектом из-за большого объема заместителя вследствие наличия у молекулы бензольного кольца, что изменяет напряжения в поверхностном слое атомарно-тонких структур и способствует разворачиванию (подобные эффекты наблюдались ранее в [55,56]).

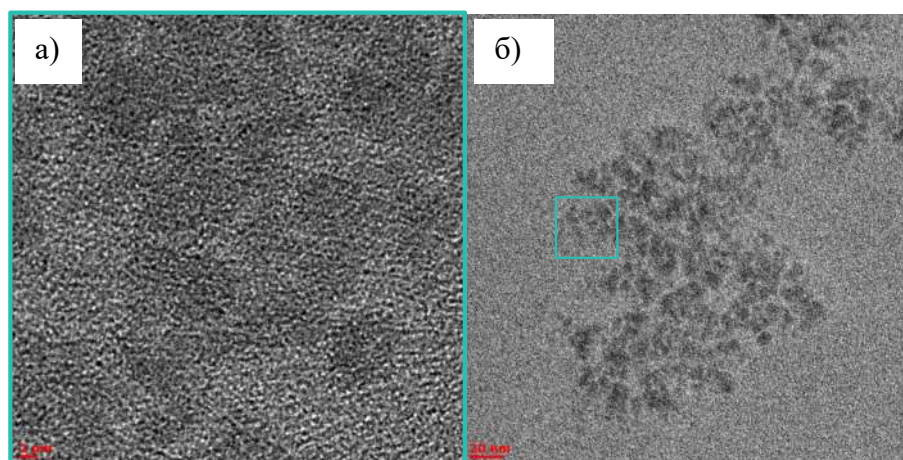


Рисунок 53. ПЭМ-изображения (а) увеличенного участка и (б) полной фотографии полученных наноструктур $CdSe_{394}Phe$, покрытых лигандами L-Phe.

Помимо прочего, для образца CdSe394he (Рис. 54b) можно видеть значительное уменьшение латеральных размеров по сравнению с исходным образцом CdSe394OA и образцом CdSe394Ala (Рис. 54a), что может свидетельствовать о расщеплении наноструктур в процессе обмена и подтверждает теорию о возникновении напряжений в полупроводниковой структуре, вызванных объемом вводимого лиганда.

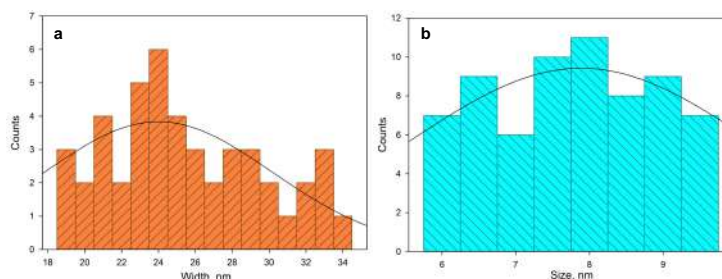


Рисунок 54. Гистограммы распределения (а) ширины свертка для CdSe394Ala и (б) латеральных размеров для наноструктур CdSe394Phe.

CdTe

На Рис. 55 представлены фотографии ПЭМ для атомарно-тонких структур CdTe500AcCys толщиной 3 МС с лигандами N-ацетил-L-цистеина на поверхности. В данном случае наблюдаются плоские квадратные листы с латеральными размерами около 400 нм, в случае теллурида кадмия жесткость структуры является достаточной, чтобы нивелировать эффекты поверхностных деформаций, а вместе с тем и доступное посадочное место на базальных кадмиевых плоскостях оказывается сопоставимо с объемом функциональной группы лиганда, поэтому релаксации путем сворачивания в наноструктурах не наблюдается.

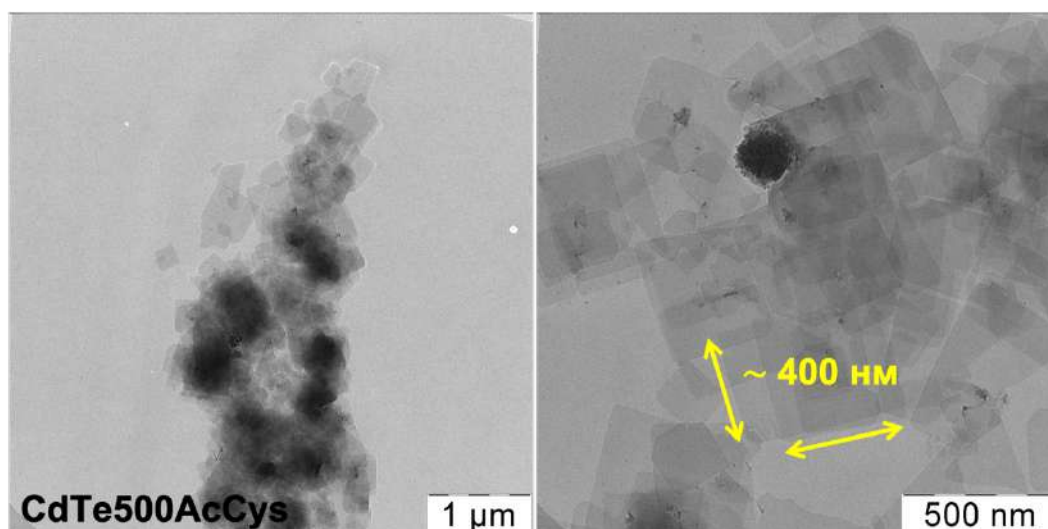


Рисунок 55. ПЭМ-изображения полученных наноструктур CdTe500AcCys, покрытых лигандами N-ацетил-L-цистеина.

Для детального изучения кристаллической структуры полученных образцов была проведена рентгеновская дифракция. Положение рефлексов на дифракционной картине (Рис. 56) в основном совпадает с литературными данными для CdTe со структурой сфалерита, однако наблюдается небольшой сдвиг в сторону больших углов по сравнению с объемным полупроводником. Согласно дифрактограммам, наиболее выраженные рефлексы образца CdTe500AcCys соответствуют плоскостям (111), (220), (311), (400) и (331) структуры сфалерита. Серия рефлексов (311), (400) и (331), связанная с направлением, перпендикулярным плоскости листа, заметно уширена, что обусловлено малой толщиной образца. В то же время узкие отражения (220) и (111) относятся к направлениям, расположенным в плоскости листа. При сравнении двух лигандов было установлено, что положения рефлексов на углах 2θ для образца, покрытого цистеином (CdTe500_Cys), практически не изменяется, что говорит о сохранении кристаллической структуры. Рефлекс при 34 градусах у CdTe500_Cys соответствует подложке, на которую нанесён образец, и является характерным пиком кремния. Образец CdTe500_AcCys был нанесён более толстым слоем, в результате чего его дифракционная картина не содержит пиков от подложки.

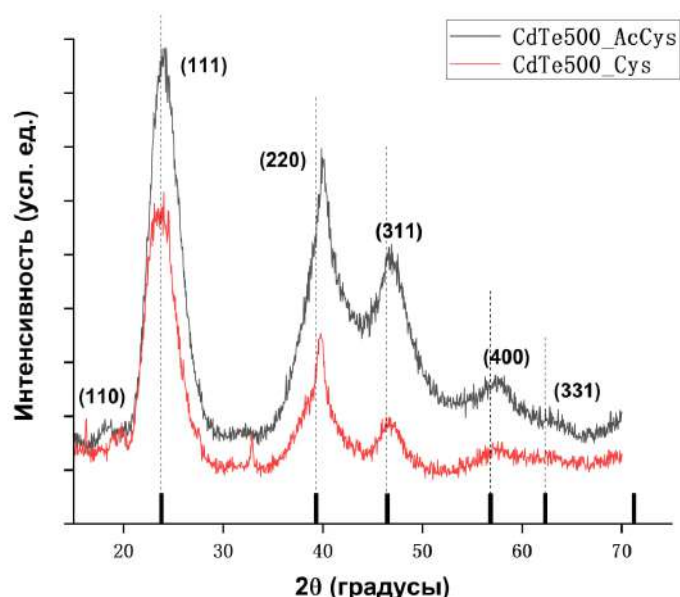


Рисунок 56. Данные рентгеновской дифракции для CdTe500AcCys и CdTe500Cys.

3. Оптические и хироптические свойства

Атомарно-тонкие структуры халькогенидов кадмия обладают электронной структурой квантовых ям, которая, как правило, описывается в первом порядке допустимыми энергетическими состояниями частицы в яме. Основные энергетические уровни при этом определяются толщиной полупроводникового ядра (L_z) и эффективной массой (m) в соответствии с:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL_z^2}, \quad (12)$$

где \hbar - редуцированная постоянная Планка, n - квантовое число модели Бора, связанное с экситонным переходом.

Для оценки ожидаемых энергий переходов можно использовать следующую формулу:

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2 n^2}{8d^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - 4E_b^{bulk}, \quad (13)$$

где \hbar – постоянная Планка, d – толщина, m_e^* и m_h^* - эффективные массы электрона и дырки.

Наличие органических лигандов-стабилизаторов на поверхности атомарно-тонких структур приводит к формированию барьеров с конечной энергией, поэтому волновые функции экспоненциально затухают в области барьеров. Уровни энергии дискретны вдоль меньшего из размеров наноструктуры, но при этом движение носителей заряда не ограничено в плоскости, они могут занимать подзоны с наименьшими энергиями (в точке Γ), определенные E_n . В спектрах наноструктур в видимом диапазоне, как правило, проявляются переходы с энергией E_1 (Рис. 54а), переходы с энергией E_2 можно наблюдать в УФ-диапазоне. Зонная структура валентной зоны состоит из трех уровней энергии (Рис. 54б): верхний по энергии уровень занимают дырки с наибольшей эффективной массой – тяжелые дырки (НН), следом следует уровень легких дырок и на энергетическом интервале, определяемом спин-орбитальной связью, лежит уровень спин-орбитальных дырок (SO), также называемых отщепленными [12,19]. В случае идеальной кубической кристаллической структуры объемного полупроводника энергетические уровни тяжелых и легких дырок

являются вырожденными в точке Г, однако тетрагональное искажение решетки из-за напряжений, вызванных органическими лигандами, приводит к разнесению уровней ЛН и НН по энергиям (Рис. 57в) [26].

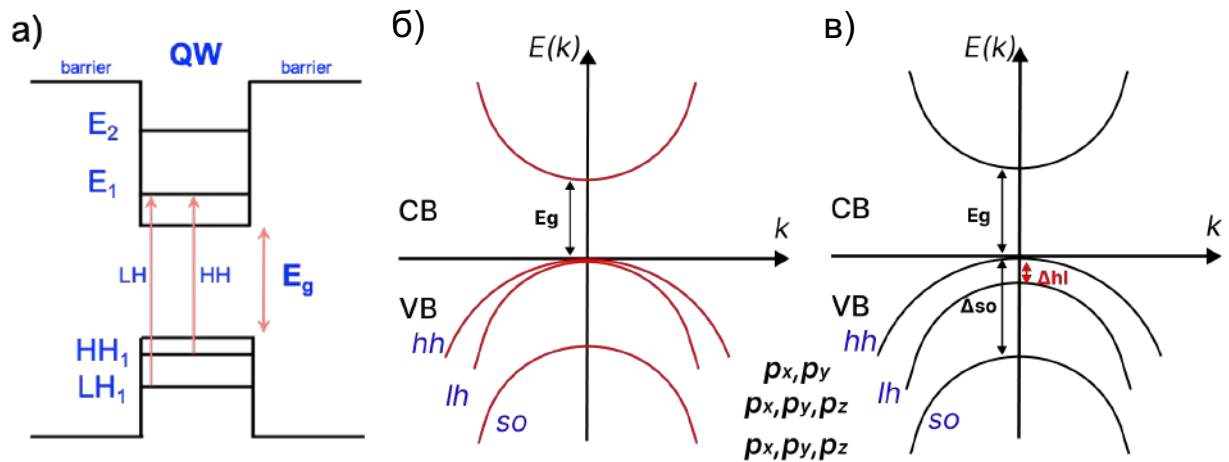


Рисунок 57. (а) Схематичное изображение электронной структуры квантовой ямы с экситонными переходами с уровней тяжелых (НН) и легких дырок (ЛН) валентной зоны на уровень E_1 зоны проводимости. (б) Закон дисперсии в точке Г для объемного полупроводника типа АПВІІ с кубической структурой цинковой обманки.

Хироптические свойства

Отклик системы лиганд-полупроводник на хиральные возбуждения (фотонами с круговой поляризацией) обусловлен правилами отбора, представленными на Рис. 58. В атомарно-тонких структурах CdSe край зоны проводимости в основном образован атомными орбиталями s-типа со слабой спин-орбитальной связью, и поэтому электроны находятся в своих относительно четко определенных спиновых состояниях $|1/2, \pm 1/2\rangle$. Напротив, край валентной зоны в основном состоит из атомных орбиталей p-типа с сильной спин-орбитальной связью, для описания дырочных состояний требуется полное квантовое число J углового момента: состояния НН $|3/2, \pm 3/2\rangle$, состояния ЛН $|3/2, \pm 1/2\rangle$ и состояния SO $|1/2, \pm 1/2\rangle$ (обозначены с помощью $|J, m_J\rangle$ [1]). Фотон σ^+ , находящийся в резонансе с экситоном НН, несущий угловой момент +1, способствует переходу из состояния $|3/2, -3/2\rangle$ НН в состояние $|1/2, -1/2\rangle$ зоны проводимости, тогда как $|3/2, +3/2\rangle$ переходу НН в $|1/2, +1/2\rangle$ может способствовать только σ^- фотон. С другой стороны, фотоны σ^+ , находящиеся в резонансе с экситонами ЛН и SO, способствуют переходам из состояний $|3/2, -1/2\rangle$ ЛН и $|1/2, -1/2\rangle$ SO, соответственно, в состояние $|1/2, +1/2\rangle$ зоны проводимости.

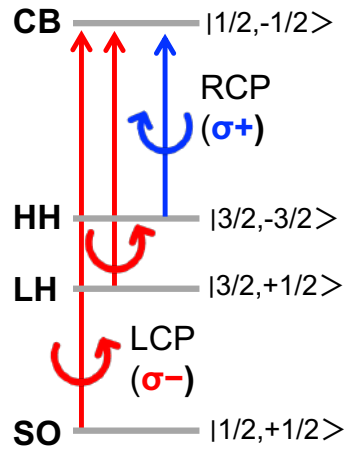


Рисунок 58. Правила оптического отбора в НС CdSe. $\sigma+$ (синий) и $\sigma-$ (красный) означают фотоны с левой и правой круговой поляризацией, имеющие угловые моменты $+1$ и -1 соответственно.

Когда свет с круговой поляризацией проходит через поглощающую оптически активную среду, скорости между правой и левой поляризациями различаются, также как и длина волны, и степень, в которой они поглощаются ($\epsilon_L \neq \epsilon_R$). Круговой дихроизм (КД) - это разница $\Delta \epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$. Электрическое поле светового луча вызывает линейное смещение заряда при взаимодействии с молекулой (электрический диполь), тогда как его магнитное поле вызывает циркуляцию заряда (магнитный диполь). Сочетание этих двух движений приводит к возбуждению электрона, совершающего спиральное движение, которое включает в себя поступательное движение и вращение и связанные с ними операторы. Вращательная сила задается при этом как:

$$R_{\text{theo}} = \frac{1}{2mc} \text{Im} \int \Psi_g \widehat{M}_{(\text{elec.dipole})} \Psi_e d\tau \bullet \int \Psi_g \widehat{M}_{(\text{mag.dipole})} \Psi_e d\tau \quad (14)$$

3.1. Оптические свойства атомарно-тонких структур с лигандами олеиновой кислоты на поверхности

На Рис. 59 представлены спектры поглощения атомарно-тонких структур CdSe с лигандами олеиновой кислоты на поверхности толщиной 2 (синяя сплошная линия) и 3 (красная) монослоя. Можно видеть характерные для электронной структуры квантовых ям переходы с нижними по энергии максимумами, лежащими на 394 нм для 2МС (CdSe394OA) и 463 нм для 3 МС (CdSe463OA). В спектре поглощения наноструктур CdSe394OA наблюдаются узкие экситонные переходы при 394, 375 и 320 нм, которые связаны с переходами тяжелых дырок (HH), легких дырок (LH) и спин-орбитальных дырок (SO) соответственно, а также высокоэнергетические переходы

зоны Бриллюэна. Эти данные находятся в соответствии с литературными источниками и характерны для таких НС [11,55]. Спектр люминесценции синтезированных наноструктур CdSe394OA показывает узкую полосу экситонной люминесценции при длине волны 398 нм (обозначена пунктирными линиями), Стоксов сдвиг составляет менее 5 нм. Аналогичные экситонные переходы, связанные с тяжелыми (HH), легкими (LH) и спин-орбитальными дырками (SO), наблюдаются и для более толстого образца CdSe463OA толщиной 3 монослоя, разница в энергии переходов тяжелых дырок при утолщении наноструктуры на один монослой составляет около 470 мэВ.

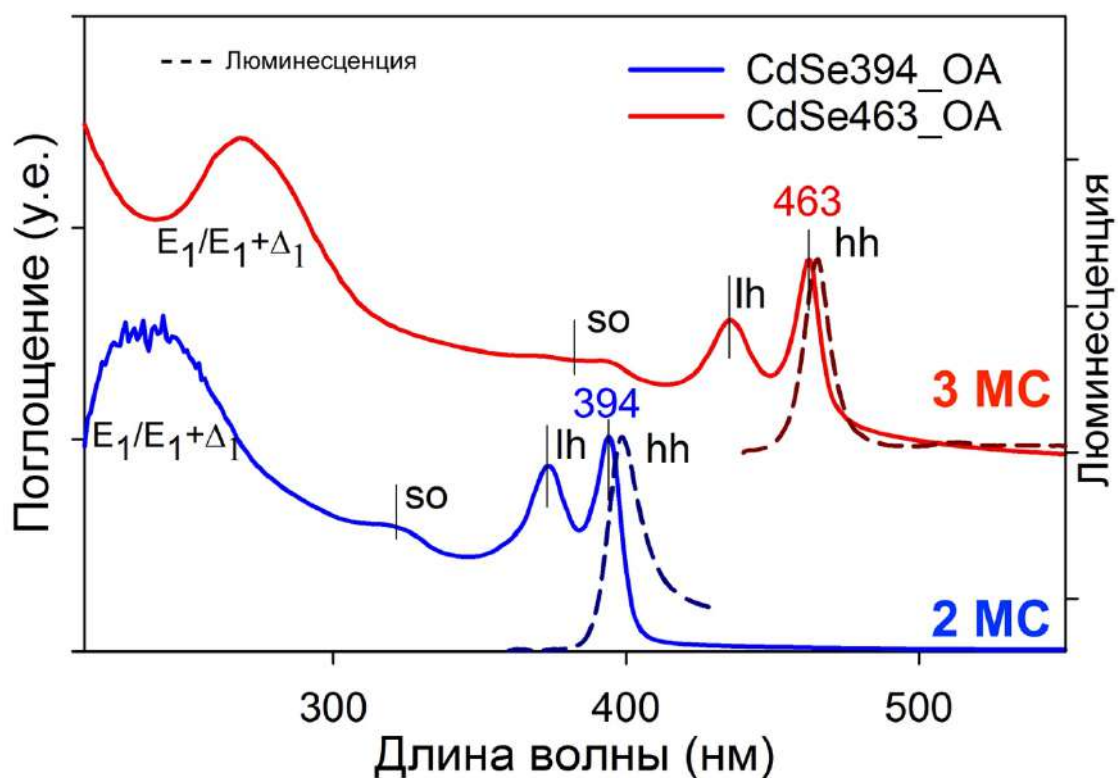


Рисунок 59. Спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктир) для наноструктур CdSe с лигандами олеиновой кислоты на поверхности толщиной 2 МС (CdSe394_OA) и 3 МС (CdSe463_OA).

3.2. Оптические свойства атомарно-тонких структур с лигандами насыщенных карбоновых кислот на поверхности

Изменение длины углеводородной цепи на поверхности атомарно-тонких структур селенида кадмия может приводить к «разворачиванию» свертка и изменению величины деформаций, вносимых в кристаллическую структуру поверхностным лигандным слоем. Данный эффект, в свою очередь, может влиять на величину интервала расщепления уровней энергии легких и тяжелых дырок и приводить к изменению оптических характеристик, как это было показано ранее [26]. Спектры

поглощения для образцов атомарно-тонких структур с лигандами насыщенных карбоновых кислот на поверхности с различной длиной цепи представлены на *Рис. 60*.

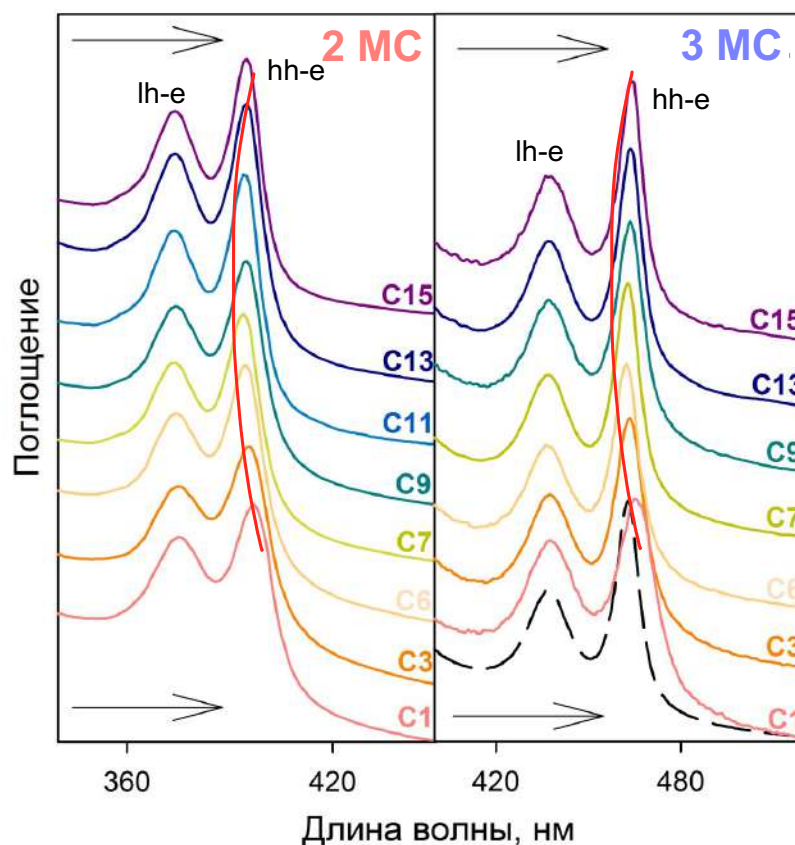


Рисунок 60. Спектры поглощения для наноструктур с кислотами на поверхности толщиной 2 МС (слева) и 3 МС (справа). Пунктиром для сравнения обозначен спектр с олеиновой кислотой на поверхности. Для наглядности спектры разнесены по оси поглощения.

Можно видеть сохранение электронной структуры с присущими ей переходами (НН, ЛН), однако появляется немонотонное изменение положения полос для экситонных переходов тяжёлых дырок, что показывает на изменение в кристаллической структуре полученных наноструктур вследствие деформаций, вызванных изменением радиуса сворачивания при изменении длины углеводородного хвоста алифатических кислот.

Для наглядности положение максимумов (в соответствии с аппроксимацией Лоренца) в зависимости от длины волны для атомарно-тонких структур CdSe толщиной 2 и 3 МС представлено на *Рис. 61*. Максимальная разница по энергии (для экситонных переходов C1 и C7) составила при этом 27 мэВ.

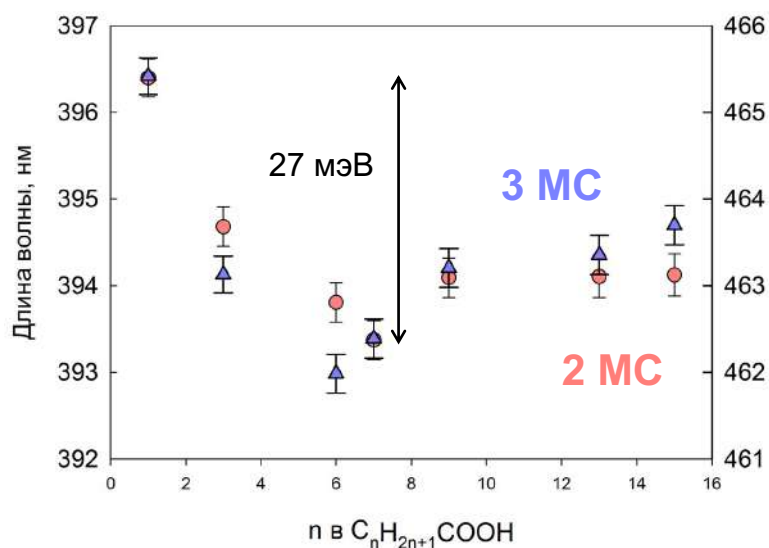


Рисунок 61. Зависимость положения нижнего по энергии экситонного перехода от длины углеводородного хвоста лигандов карбоновых кислот (выраженная в количестве атомов углерода) для наноструктур CdSe толщиной 2 МС (розовый) и 3 МС (сиреневый).

На Рис. 62 представлены спектры люминесценции для образцов атомарно-тонких структур с лигандами насыщенных карбоновых кислот на поверхности.

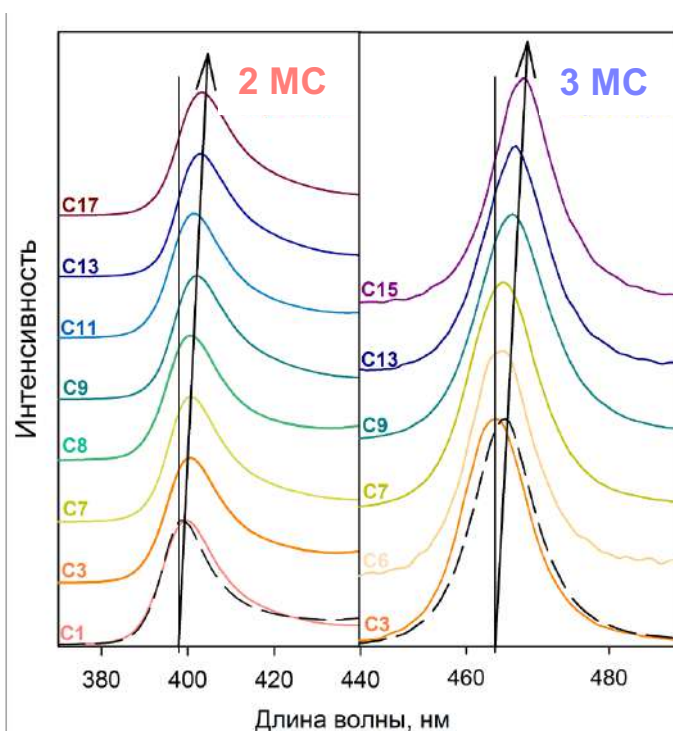


Рисунок 62. Спектры люминесценции для наноструктур с насыщенными кислотами на поверхности толщиной 2 МС (слева) и 3 МС (справа). Спектры люминесценции для наноструктур с лигандами олеиновой кислоты на поверхности представлены пунктиром. Для наглядности спектры разнесены по оси поглощения.

На спектрах люминесценции наблюдается систематический сдвиг полосы экситонной люминесценции в длинноволновую область при увеличении длины цепи карбоновой кислоты. Для нахождения максимумов полос была проведена однотипная аппроксимация пиков. Зависимость положения максимумов полос люминесценции от

числа углерода в цепи линеаризуется (Рис. 63), что свидетельствует о наличии систематического изменения в функциональном свойстве полученных наноструктур при увеличении расстояния между стенками свернутой наноструктуры.

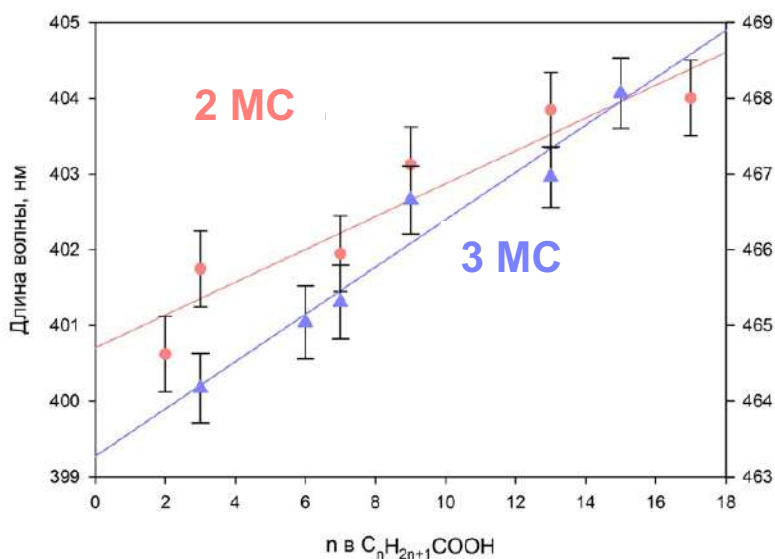


Рисунок 63. Зависимость положения нижнего по энергии экситонного перехода от длины углеводородного хвоста лигандов карбоновых кислот (выраженная в количестве атомов углерода) для наноструктур CdSe толщиной 2 МС (розовый) и 3 МС (сиреневый).

Данное явление может быть связано с вкладом механических напряжений в энергию экситонного перехода. Увеличение длины цепи лиганда сопровождается увеличением межстеночного расстояния и приводит к частичному разворачиванию свернутой наноструктуры и увеличению радиуса сворачивания (Рис. 64). Это должно сопровождаться увеличением механических напряжений в наноструктуре, понижающих энергию нижнего по энергии экситонного

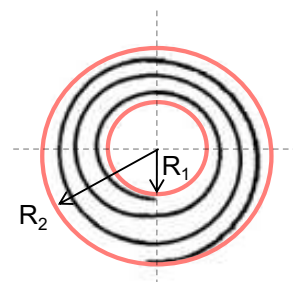


Рисунок 64. Схематичное изображение свернутой наноструктуры с торца с демонстрацией внутреннего (R₁) и внешнего (R₂) радиусов сворачивания.

перехода. Отметим, что в пользу данной гипотезы говорит факт, что батохромный сдвиг при увеличении длины цепи наблюдается в случае насыщенных карбоновых кислот, формирующих “жесткий” плотноупакованный слой из углеводородных хвостов. Таким образом, данный эффект батохромного сдвига представляет новый инструмент для контроля оптических свойств двумерных наноструктур халькогенидов кадмия с тонкой подстройкой длины оптического перехода при сжатии/растяжении свернутой периодической наноструктуры.

3.3. Оптические и хироптические свойства атомарно-тонких структур с хиральными лигандами на поверхности

Экситонные переходы в наноструктурах CdSe были проанализированы методом спектроскопии поглощения в зависимости от типа лигандов, хироптические свойства в оптически активных органо-неорганических структурах были изучены с помощью спектроскопии кругового дихроизма (КД).

- Аланин и фенилаланин

Оптические свойства наноструктур, покрытых аминокислотами, были проанализированы с помощью спектроскопии поглощения и люминесценции. Полученные спектры поглощения показаны на *рисунке 65*. Для исходных НС CdSe394OA наблюдались стандартные экситонные переходы из зон тяжелых дырок (hh), легких дырок (lh) и спин-орбитальных (so) в зону проводимости на длинах волн 394, 366 и 320 нм соответственно, как ранее отмечалось в литературе [11,55]. Широкая полоса поглощения при 240 нм относится к переходам на границе двумерных зон Бриллюэна (точка L) [20].

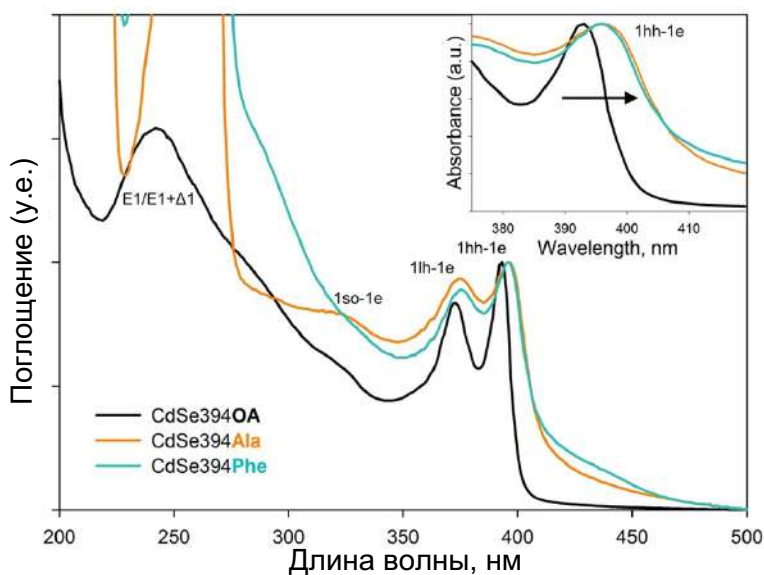


Рисунок 65. Спектры поглощения наноструктур CdSe394OA (черная сплошная линия) и их модификация после замены лигандами L-аланина (CdSe394Ala, оранжевая линия) и L-фенилаланина (CdSe394Phe, бирюзовая линия). Черная стрелка на вставке показывает спектральный сдвиг после замены лиганда.

Спектры поглощения НС CdSe, покрытых лигандами L-аланина и L-фенилаланина, имеют сходный характер и сохраняют экситонные переходы, характерные для исходного образца. Однако экситонные полосы смещены в длинноволновую область. Такой сдвиг может свидетельствовать об успешном обмене

лигандов на поверхности и вызванной этим деформации кристаллической структуры. Как было ранее указано, наноструктуры CdSe склонны к сворачиванию из-за эффекта спонтанного когезионного сжатия, возникающего при несоответствии объема лиганда и доступной поверхности наноструктуры. В результате замена лиганда приводит к изменению плотности поверхностного слоя, что влияет на электронные свойства этой атомарно-тонкой системы. Также следует отметить, что в спектрах поглощения невозможно явно выделить полосу, связанную с переходами на границе зон Бриллюэна, поскольку в этой области наблюдается наложение поглощения органических лигандов.

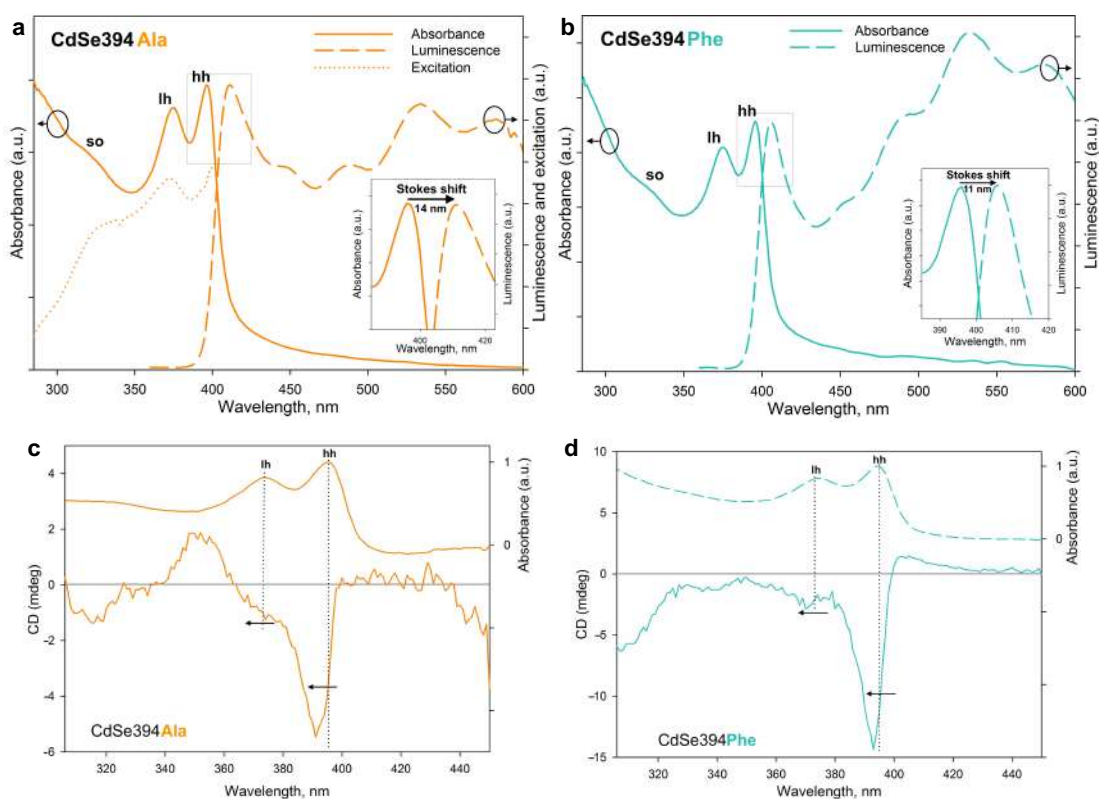


Рисунок 66. (а) Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения CdSe394Ala (сплошные, пунктирные и пунктирно-оранжевые линии соответственно). На вставке подробно показан стоксов сдвиг. (б) спектры поглощения и люминесценции CdSe394Phe (сплошные и пунктирные бирюзовые линии соответственно). На вставке подробно показан стоксов сдвиг. (с, d) спектры КД образцов CdSe394Ala и CdSe394Phe, покрытых L-аланином (оранжевая линия) и L-фенилаланином (бирюзовая линия) соответственно. Спектры поглощения показаны пунктирными линиями для сравнения. Пунктирные линии показывают соответствие между полосами КД и поглощения.

На рисунках 66 (а, б) представлены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции образцов CdSe394Ala, полученных после замены лигандов. Спектр возбуждения люминесценции (рисунок 66а) подтверждает экситонную природу первой люминесцентной полосы. Люминесцентная полоса

соответствует нижнему энергетическому уровню экситонного перехода как для L-аланина (*рис. 66а*), так и для L-фенилаланина (*рис. 66б*). Однако у первого образца наблюдается более выраженный стоксов сдвиг, что, вероятно, связано с расширением полосы из-за неоднородного покрытия поверхности L-аланином. Также стоит отметить, что для CdSe394Ala интенсивности экситонной и дефектной люминесценции приблизительно равны, тогда как для CdSe394Phe доминирует дефектная люминесценция — это объясняет наблюдаемую бирюзовую люминесценцию образца CdSe394Phe.

Оптические вращательные свойства наноструктур, приобретённые в результате переноса хиральности, механизм которого рассматривался ранее, а также эффективность этого переноса в случае хиральных аминокислотных лигандов были изучены с помощью КД-спектроскопии и представлены на *рисунке 66 (с, d)*. Типичный КД-спектр наноструктур, покрытых L-аланином (CdSe394Ala), показывает перемену знаков полос в ультрафиолетовой и видимой областях от 300 до 450 нм, что подтверждает влияние лигандов на различное взаимодействие экситонов с циркулярно поляризованным светом правой и левой поляризации. Положение максимумов совпадает с переходами в спектрах поглощения, что указывает на экситонную природу наблюдаемых КД-сигналов. В отличие от ранее рассмотренных серосодержащих лигандов, КД-полосы, связанные с тяжелыми и легкими дырками, имеют одинаковую полярность, что совпадает с результатами для цинковой обманки, покрытой L-цистеином. При замене L-аланина на L-фенилаланин наблюдается возрастание интенсивности КД-сигнала для CdSe394Phe, что может свидетельствовать о более сильном переносе хиральности в случае L-фенилаланина. Позиции максимальных значений сохраняются, однако в обоих случаях они смещены относительно экситонных переходов в спектрах поглощения.

Сила вращения экситонных переходов в спектрах КД была проанализирована с использованием g-фактора диссимметрии, приведенного в *таблице 4* для основных экситонных переходов как для CdSe394Ala, так и для CdSe394Phe.

Таблица 4. Спектральное положение $\lambda_{\text{КД}}$ и g -фактор диссимметрии для основных полос кругового дихроизма образцов CdSe, покрытых лигандами L-аланина и L-фенилаланина.

Образец	$\lambda_{\text{КД}}$, нм	g -фактор ($\times 10^{-3}$)
CdSe394Ala	395	-1.20
	374	-0.46
CdSe394Phe	395	-3.40
	374	-0.63

- Цистеин и его производные

На Рис. 67 представлены спектры поглощения и люминесценции для исходных атомарно-тонких структур CdSe с лигандами олеиновой кислоты на поверхности, а также для полученным в результате обмена на лиганды L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина наноструктур.

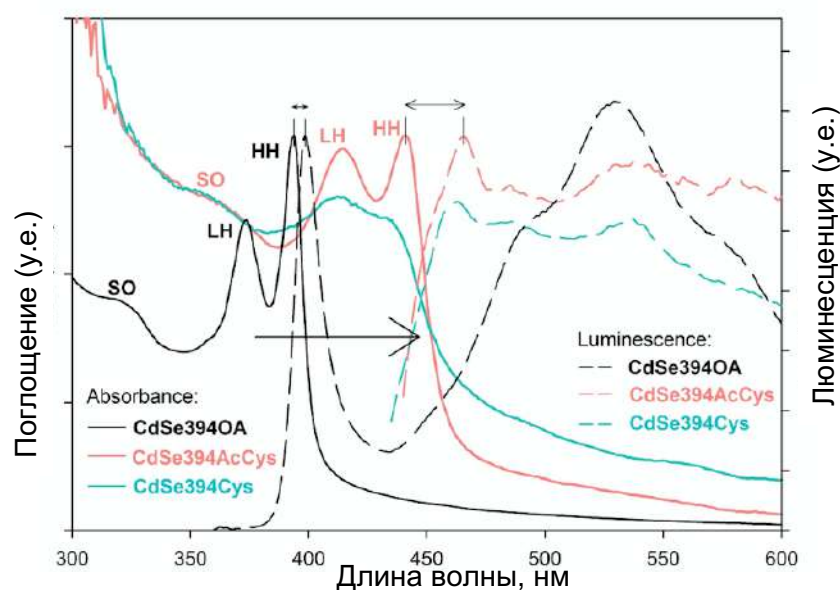


Рисунок 67. Спектры поглощения и люминесценции НС CdSe394OA (черные сплошные и пунктирные линии соответственно) и их изменение после замены лигандов на лиганды AcCys (CdSe394AcCys, розовые линии) и Cys (CdSe394Cys, бирюзовые линии). Черная стрелка показывает спектральный сдвиг после замены лигандов.

После замены лиганда олеиновой кислоты на L-AcCys экситонные максимумы CdSe394AcCys смещаются в спектре примерно на 40 нм в сторону длинных волн. Такое снижение энергии экситонных переходов связано с присоединением тиолатной группы лиганда L-AcCys к базальным плоскостям, обогащённым кадмием, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии. Взаимодействие кадмия с серой ведёт к гибридизации орбиталей и эффективному увеличению толщины наноструктур, что, в

свою очередь, ослабляет удержание экситонов. Аналогичный эффект наблюдается при использовании лиганда L-Cys, который также вызывает сдвиг экситонных переходов в сторону длинных волн. Схожий спектральный сдвиг для L-AcCys и L-Cys указывает на важную роль сульфгидрильной группы, присутствующей в обоих лигандах, в их взаимодействии с базальными плоскостями наноструктуры. При этом наблюдается сохранение люминесценции, хотя и с заметным увеличением стоксовского сдвига по сравнению с ОА-лигандом. Для образца CdSe463AcCys толщиной 3 монослоя наблюдалось аналогичное поведение: сохранение основных экситонных переходов HH, LH и SO и сдвиг длины волны после замены лигандов (Рис. 68).

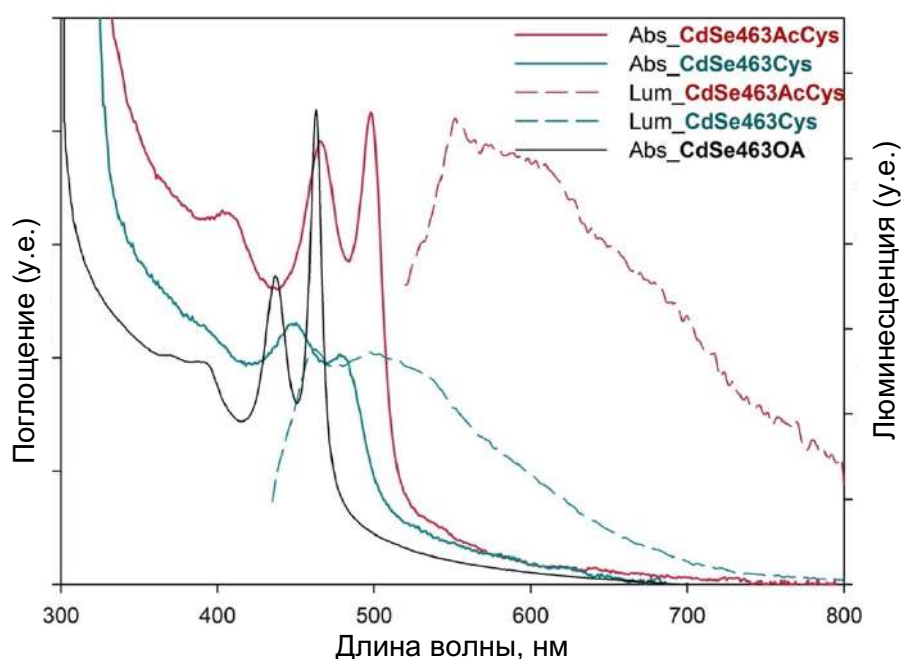


Рисунок 68. Спектры поглощения и люминесценции НС CdSe463OA (черные сплошные и пунктирные линии соответственно) и их изменение после замены лигандов на лиганды AcCys (CdSe463AcCys, бордовые линии) и Cys (CdSe463Cys, бирюзовые линии).

Далее был проведен анализ оптических свойств еще одного производного цистеина – олеилцистеина. На Рис. 69а представлены графики зависимости поглощения от длины волны для CdSe394OICys (синий) и CdSe394OA (зелёный).

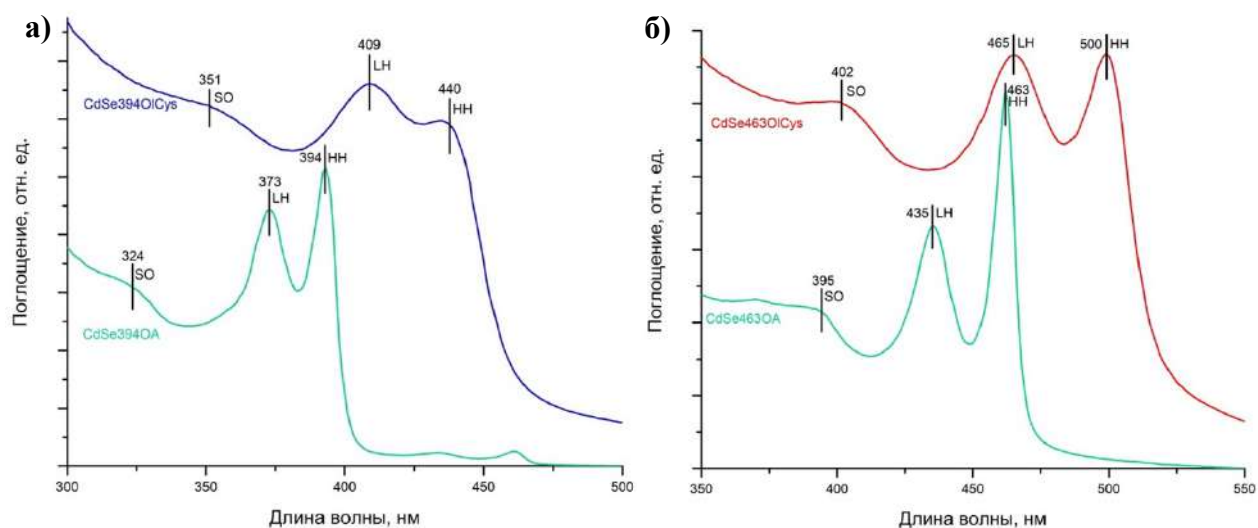


Рисунок 69. Спектры поглощения для (а) наноструктур CdSe394OA и CdSe394OICys; (б) наноструктур CdSe463OA (зелёный) и CdSe463OICys (красный).

На спектре для CdSe394OA четко видны 3 пика, соответствующие переходам из зон НН – тяжёлых дырок (первый экситонный максимум), LH – лёгких дырок, SO – спин-орбитальных дырок. Для CdSe394OA эти переходы происходят при длинах волн, равных 394, 373 и 324 нм соответственно, для аналогичных частиц с OICys – 440, 409 и 351 нм соответственно. Можно видеть, что при замене лиганда на поверхности наноструктур с карбоксилатного (олеиновой кислоты) на серосодержащий (олеоилцистеина) наблюдается синхронное смещение полос поглощения в область бóльших длин волн, что эквивалентно уменьшению энергий переходов. Наблюдается также характерное для постсинтетических манипуляций уширение полос энергетических переходов, что связано с флуктуациями по составу, неполнотой обмена лигандов и дефектами на поверхности.

На Рис. 69б представлены спектры поглощения для более толстых наноструктур (3 монослоя). Переходы НН, LH и SO для CdSe463OA видны при длинах волн, равных 463, 435 и 395 нм соответственно, для аналогичных частиц с OICys – 500, 465 и 402 нм соответственно. Можно видеть, что тенденции, описанные выше для образца 2 МС, сохраняются: первоначально узкие полосы экситонных переходов (уширение которых связано исключительно с тепловыми колебаниями, а не с флуктуациями по составу) претерпевают батохромный сдвиг и уширяются. При этом они сохраняют первоначальную структуру электронных переходов.

Химические свойства наноструктур, покрытых хиральными лигандами, были исследованы с помощью спектроскопии кругового дихроизма (КД) и представлены на Рис. 70. Типичный КД-спектр наноструктур CdSe394AcCys, покрытых N-ацетил-L-

цистеином, демонстрирует пять отчетливых полос с чередующимся знаком в диапазоне 300-500 нм, что свидетельствует о влиянии хирального лиганда на индуцированное предпочтение поглощения света с правой или левой круговой поляризацией в зависимости от стереоизомера. Положение полос КД совпадает с переходами LH, HH и SO в спектрах поглощения, что подтверждает экситонный характер индуцированных КД-полос. При замене лиганда на L-цистеин спектр изменяется: КД-спектр образца CdSe394Cys с L-цистеином также содержит знакопеременные полосы в том же диапазоне, однако они зеркально противоположны спектру с N-ацетил-L-цистеином. Обычно КД-сигнал инвертируется при замене L-стереоизомера лиганда на D-стереоизомер, тогда как в данном случае инверсия происходит при лигандах с одинаковой абсолютной L-конфигурацией. Это, вероятно, связано с изменением координации хирального лиганда на поверхности и, как следствие, с изменением ориентации связанных дипольных переходов хромофорной группы лиганда и экситонных переходов в полупроводниковых наноструктурах, что приводит к инверсии знака КД. Как было показано в работе [70] для наноструктур CdSe толщиной 3 МС, покрытых L/D-цистеином, изменение кристаллической структуры от кубической до гексагональной с перевернутым знаком КД. Такой же эффект координации лигандов был предложен в работе [48] для квантовых точек CdSe, покрытых L/D-цистеином и диспергированных в воде. Кроме того, авторы [51] отметили инверсию спектров КД при замене L-цистеина на N-ацетилцистеин в воде диспергированных квантовых точках CdSe и CdS. Этот эффект был объяснён различиями в механизмах связывания хиральных лигандов. В случае представленных в данной работе наноструктур CdSe толщиной 2 МС инверсия знака КД явно связана с изменением координации хиральных лигандов: моодентатная координация цистеиновых лигандов сменилась бидентантной координацией функциональных групп ацетилцистеина, связанным с теми же базальными плоскостями цинковой обманки, что подтверждается данными FTIR (см. Раздел 1.3). При этом у образца, покрытого N-ацетил-L-цистеином, наблюдался более интенсивный КД-сигнал при нормировании соответствующих спектров поглощения на 1.

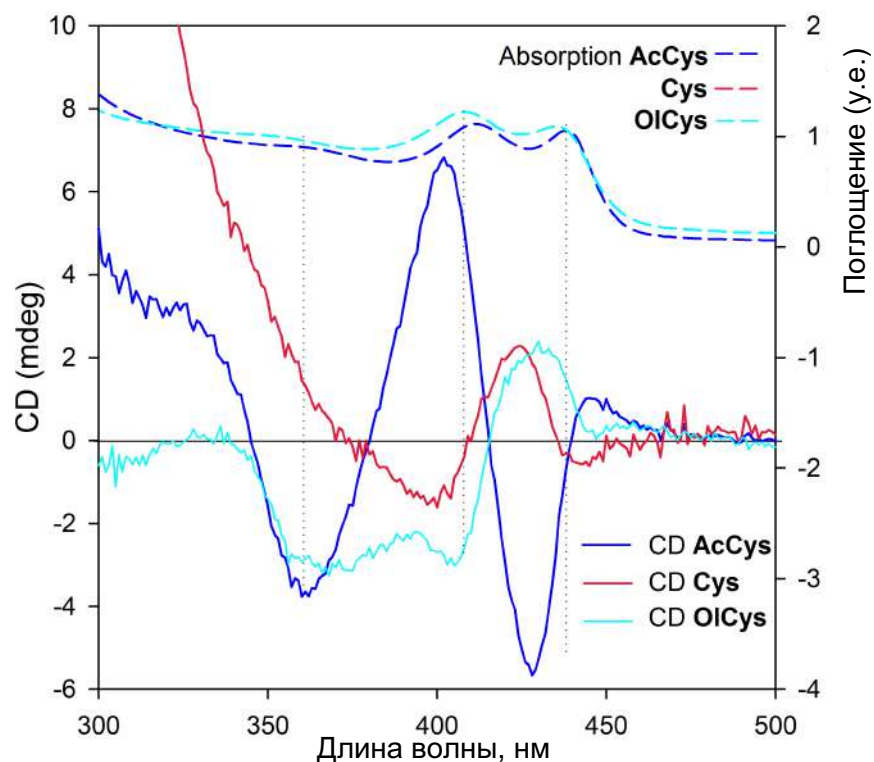


Рисунок 70. Спектры КД наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{AcCys}$, $\text{CdSe}_{394}\text{Cys}$ и $\text{CdSe}_{394}\text{OlCys}$, модифицированных N-ацетил-L-цистеином (синяя линия, L-AcCys) и L-цистеином (красная линия, L-Cys), толщиной 2 МС, соответственно. Спектры поглощения показаны пунктирными линиями для сравнения.

Аналогичное поведение наблюдалось и для более толстых наноструктур 3 МС CdSe (Рис. 71). Положения знакопеременных полос КД соответствуют экситонным переходам LH, HH и SO, что подтверждает появление хиральности в экситонной системе. При этом увеличение толщины НС приводит к снижению интенсивности сигнала КД по сравнению с образцом толщиной 2 МС, что указывает на ослабление взаимодействия между экситонным диполем и диполем хромофорной группы лиганда, а также на уменьшение силы квантового удержания в более толстом образце. Тем не менее замена лиганда N-ацетил-L-цистеина на L-цистеин также вызвала изменение спектра КД для образца толщиной 2 МС. Эти изменения так же связаны с модификацией координации лигандов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

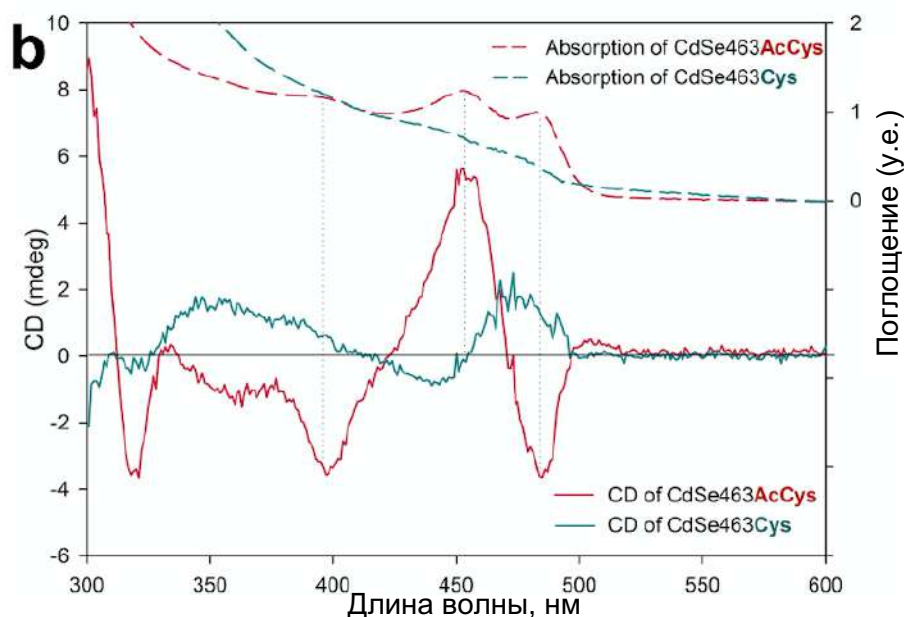


Рисунок 71. Спектры КД наноструктур *CdSe463AcCys* и *CdSe463Cys*, модифицированных *N*-ацетил-*L*-цистеином (красная линия, *L*-AcCys) и *L*-цистеином (зеленая линия, *L*-Cys), толщиной 3 МС, соответственно. Спектры поглощения показаны пунктирными линиями для сравнения.

Для оценки вращательной силы хиральных КД-переходов был вычислен *g*-фактор дисперсии, определяемый как $g = \Delta A/A = (A_L - A_R)/A$, где A_L и A_R — поглощения левополяризованного и правополяризованного света соответственно, а A — поглощение неполяризованного света. В таблице 5 приведены выявленные спектральные позиции КД-полос и рассчитанные значения коэффициента диссимметрии для каждой из них в образцах CdSe. Как видно из данных, коэффициент диссимметрии для лиганда AcCys выше, чем для Cys, что может объясняться более эффективным связыванием и благоприятной координацией с вовлечением трёх функциональных групп молекулы, в отличие от монодентатной координации цистеина. Кроме того, максимальные значения коэффициента диссимметрии наблюдались для самых тонких наноструктур, что согласуется с наибольшей гибридизацией диссимметричного центра лиганда и экситонной системы наноструктур при минимальной толщине [63].

Таблица 5. Спектральное положение $\lambda_{\text{КД}}$ и g -фактор диссимметрии для основных полос кругового дихроизма образцов CdSe различной толщины, покрытых лигандами Cys или AcCys.

Образец	Лиганд	$\lambda_{\text{КД}}$, нм	g -фактор ($\times 10^{-3}$)
CdSe394	AcCys	403	1.30
		428	-1.85
	Cys	402	-0.37
		425	0.52
CdSe463	AcCys	453	1.13
		483	-1.2
	Cys	443	-0.13
		473	0.35

При оптимизации методики обмена была обнаружена интересная особенность: при проведении реакции обмена лигандов в полярном растворителе метаноле знак сигнала кругового дихроизма инвертируется по сравнению с полосами для образца, полученного при обмене в менее полярном диоксане или тетрагидрофуране (Рисунок 72).

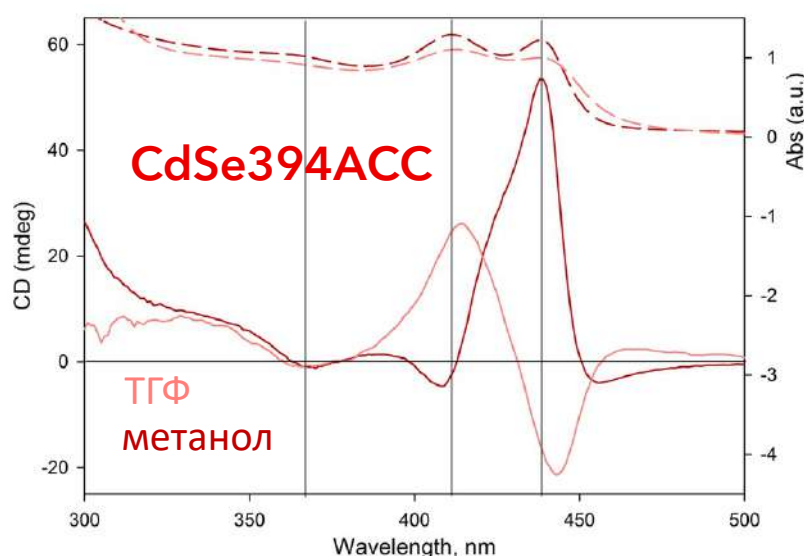


Рисунок 72. Спектры КД для наноструктур CdSe394ACC, для которых реакции обмена нативного лиганда олеиновой кислоты на *N*-ацетил-*L*-цистеин были проведены в полярном растворителе метаноле (бордовый) и менее полярном диоксане (розовый).

Данный эффект, по-видимому, связан с протонированием молекулы лиганда и со скоростью подхода реагента к поверхности наноструктур и, как следствие, со скоростью обмена лигандов на поверхности, которая обуславливает преимущественное ориентирование органической молекулы на поверхности, а также влияет на направление сворачивания наноструктуры.

Для увеличения интенсивности получаемых сигналов в спектрах кругового дихроизма было проведено исследование влияния латеральных размеров при одинаковой толщине ядра на оптические свойства наноструктур CdSe396ACC, покрытых лигандами N-ацетил-L-цистеина, как показано на Рис. 73. Зависимость спектров КД от латеральных размеров листов показывает систематическое увеличение сигнала КД с увеличением размера НС при нормированной на единицу оптической плотности для всех наноструктур. Таким образом, увеличение латеральных размеров с 80 нм (для наноструктур CdSe394ACC_0, полученных при исходном коллоидном синтезе) до 400 нм (для НС CdSe394ACC_III, полученных на третьей итерации синтеза с увеличением латеральных размеров) приводит к монотонному увеличению интенсивности полос КД примерно на порядок. Что согласуется с предложенной теорией о возникновении оптической активности в атомарно-тонких структурах CdSe вследствие гибридизации с поверхностными энантиомерными лигандами: чем больше площадь поверхности наноструктур, тем большее количество хиральных молекул вовлечено в гибридизацию. Дифракция экситонов на большем ансамбле хиральных центров с геликоидальным потенциалом приводит к значительному усилению откликов экситонных переходов на хиральные возбуждения.

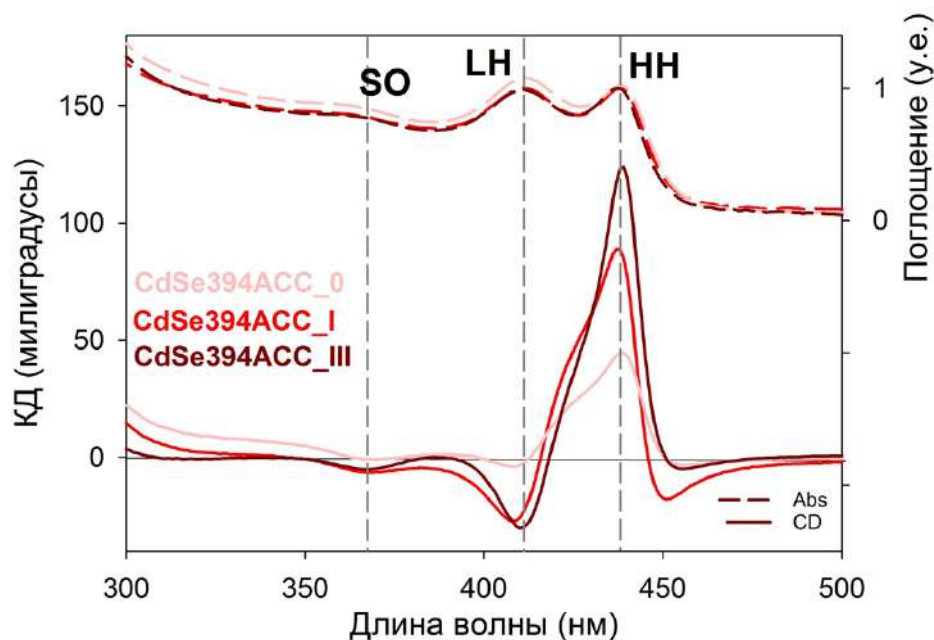


Рисунок 73. Спектры КД (сплошная линия) и поглощения (пунктир) для наноструктур CdSe394ACC с различными латеральными размерами: CdSe394ACC_0 (розовый), CdSe394ACC_I (красный) и CdSe394ACC_III (бордовый).

Наноструктуры CdTe

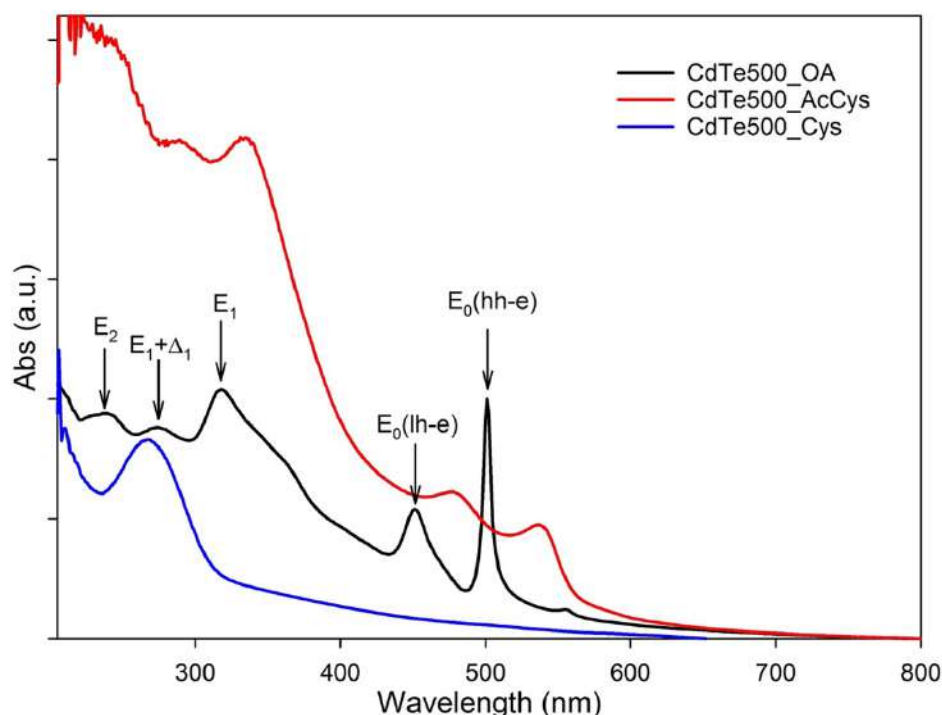


Рисунок 74. Спектры поглощения образцов CdTe500OA (черный), CdTe500AcCys (красный) и CdTe500Cys (синий).

На Рис. 74 представлены спектры поглощения исходного образца CdTe500OA (черная линия), покрытого лигандами олеиновой кислоты, образца CdTe500AcCys с лигандами N-ацетил-L-цистеина на поверхности (красная линия), а также CdTe500Cys с лигандами L-цистеина (синяя линия). На спектре исходного образца отчетливо видны полосы, соответствующие размерным переходам: 500 нм – переход из зоны тяжелых дырок в зону проводимости, 455 нм – переход из зоны легких в зону проводимости, а также высокоэнергетические экситонные переходы (E_1 , E_1+ , E_2). При обмене лигандов олеиновой кислоты на поверхности на L-ацетилцистеин наблюдается смещение экситонных полос в сторону меньших энергий, что указывает на процесс гибридизации с атомами серы лиганда, также наблюдается уширение полос поглощения, описанное ранее в случае с селенидом кадмия, электронная структура при этом сохраняется. В случае с лигандами L-цистеина наблюдается полное разрушение изначальной электронной структуры, появляется отчетливая полоса на 270 нм, что свидетельствует, по всей видимости, об окислении исходного образца, образовании в системе оксида кадмия и избыточного количества свободного L-цистеина.

На Рис. 75 представлен спектр кругового дихроизма для образца CdTe500AcCys. Можно видеть, что, как и в случае с селенидом кадмия, для теллурида с оптически

активным лигандным слоем наблюдается возникновение оптически активных экситонных переходов, совпадающих по положению с экситонными переходами в спектре поглощения. Стоит, однако, отметить значительное снижение интенсивности сигналов кругового дихроизма, что, по всей видимости, может быть связано с морфологией наноструктур CdTe500AcCys, которые представляют собой плоские листы, в отличие от свернутых наноструктур CdSe.

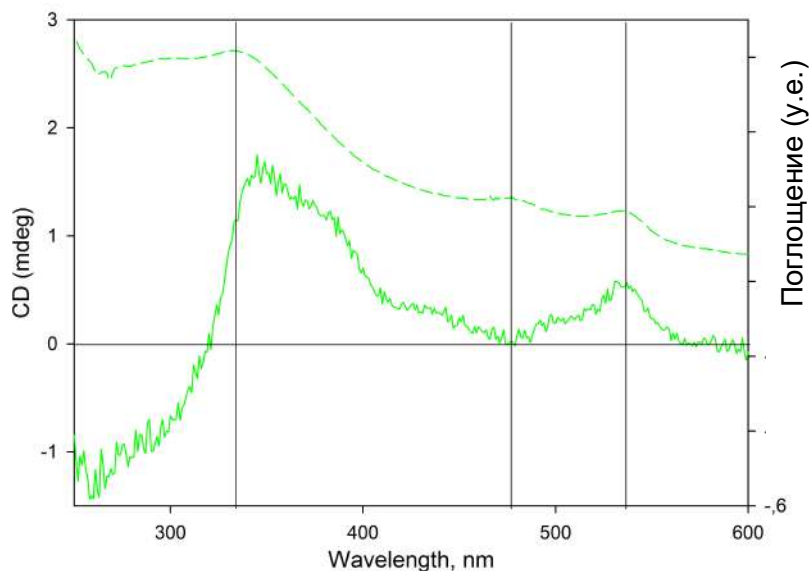


Рисунок 75. Спектр КД для наноструктур CdTe500ACC.

- Ацетилцистеин

Хорошая растворимость N-ацетил-L-цистеина в таких растворителях, как метанол, ацетон, тетрагидрофуран, а также интенсивные сигналы кругового дихроизма для наноструктур CdSeACC с лигандами N-ацетил-L-цистеина на поверхности обуславливают тот факт, что именно эти наноструктуры были изучены детальным образом.

В спектре поглощения синтезированных наноструктур CdSe толщиной 2 МС (Рис. 76) с лигандами олеиновой кислоты, диспергированных в гексановом растворителе, наблюдалась серия узких экситонных переходов при 394, 375 и 320 нм с участием тяжелых дырок HH, легких дырок LH, спин-орбитальных SO, соответственно, а также высокоэнергетические переходы $E1/E1+\Delta1$ на границе зоны Бриллюэна, что согласуется с литературными данными [20,55].

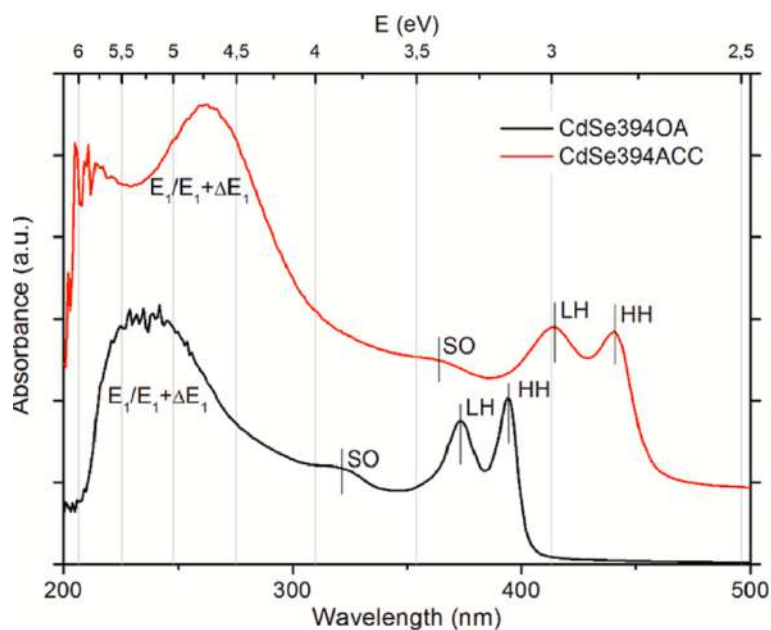


Рисунок 76. Типичные спектры поглощения наноструктур CdSe толщиной 2 МС (CdSe394OA, черная сплошная линия) и их модификация после замены лиганда L-ацетил-N-цистеином (CdSe394ACC, красная линия). Для большей наглядности спектры смещены вдоль оси поглощения.

Можно видеть, что после обмена лигандов полосы поглощения сдвигаются в сторону более длинных волн и несколько уширяются. Причина такого изменения оптических свойств состоит в особых свойствах серы, которая входит в состав ацетилцистеина (SH-группа). Кадмий, будучи мягким катионом, имеет высокое сродство к сере (мягкому основанию), из-за чего координация лиганда к полупроводниковому листу происходит через атом серы. В этом случае лиганд вносит изменения в электронную структуру квантовой ямы, так как молекулярные орбитали кадмия и серы близки по энергии и симметрии, а также достраивает кристаллическую решетку. За счет атомов серы происходит утолщение квантовой ямы, из-за чего электронные уровни сближаются, и ширина запрещенной зоны, то есть энергия экситонных переходов, уменьшается.

Для более наглядного изучения увеличения ширины полос экситонных переходов при переходе от исходных наноструктур CdSe394OA (толщиной 2 МС с лигандами олеиновой кислоты на поверхности) к CdSe394ACC, покрытых хиральными лигандами, полученные спектры поглощения были проанализированы с помощью математического моделирования и описания пиков функциями Лоренца (Рис. 77).

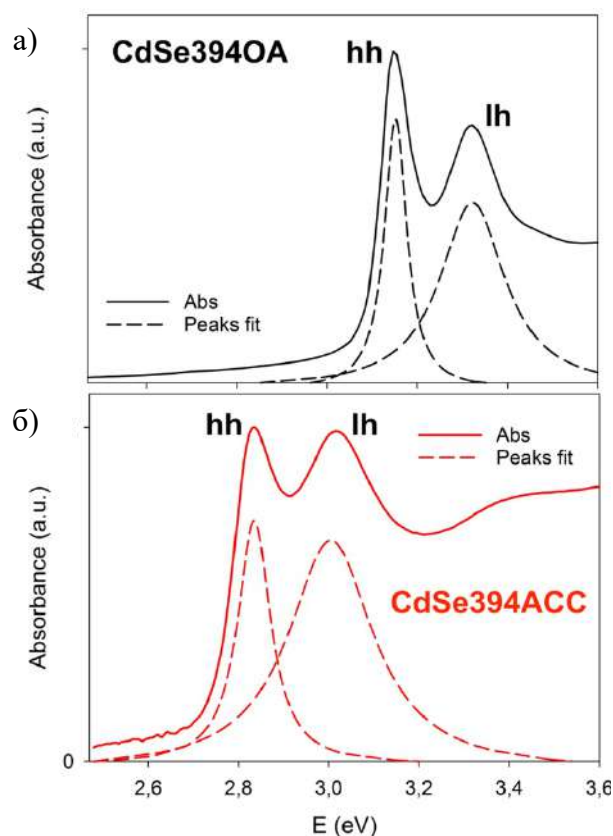


Рисунок 77. Типичные спектры поглощения: (а) наноструктур CdSe толщиной 2 МС (CdSe394OA, черная сплошная линия) и (б) их модификация после замены лиганда L-ацетил-N-цистеином (CdSe394ACC, красная линия). Пунктиром показаны данные, полученные математическим моделированием с описанием пиков функциями Лоренца.

Из результатов аппроксимации (Таблица 6) можно видеть значительное увеличение площади пика, а также полной ширины на половине высоты (FWHM), что подтверждает обсуждаемые ранее явления.

Таблица 6. Результаты аппроксимации экспериментальных спектров поглощения с описанием пиков функциями Лоренца, представленные в единицах энергии (эВ).

Образец	Пик	Площадь пика	Положение максимума	FWHM
CdSe394OA	hh	0,0760	3,1524	0,0604
	lh	0,1528	3,3226	0,1756
CdSe394ACC	hh	0,1023	2,8349	0,0890
	lh	0,2509	3,0050	0,2302

Интересным стоит отметить сохранение люминесценции как таковой для наноструктур, покрытых лигандом ацетилцистеина (Рис. 78а), поскольку обыкновенно введение серы в структуру коллоидных полупроводниковых наноструктур приводит к

тушению экситонной люминесценции, электронные уровни серы выступают в роли ловушек. В данном случае люминесценция проявляется благодаря бидентантному прикреплению лиганда к базальным кадмиевым плоскостям наноструктуры с участием карбоксилатной функциональной группы помимо тиолатной, что было показано ранее на спектрах FTIR (см. Раздел 1.4). Данное явление представляется впервые зарегистрированным для коллоидных полупроводниковых наночастиц АПВVI и открывает возможности для изучения циркулярно-поляризованной люминесценции в подобного рода системах. На спектрах люминесценции (Рис. 78а) также наблюдается батохромный сдвиг, однако помимо характерного уширения полосы люминесценции, относящейся к нижнему по энергии переходу из зоны тяжелых дырок в зону проводимости, можно видеть появление новых полос люминесценции. По всей видимости, их появление относится к проявлению запрещенных по симметрии переходов при искажении кристаллической структуры полупроводникового ядра слоем хирального лиганда вследствие атомарной толщины структуры и колоссального влияния поверхностных явлений на неорганический слой. Однако данное явление требует дальнейшего более детального изучения для установления истинной природы процесса. Стоксов сдвиг также увеличивается, что коррелирует с уширением полос поглощения и люминесценции.

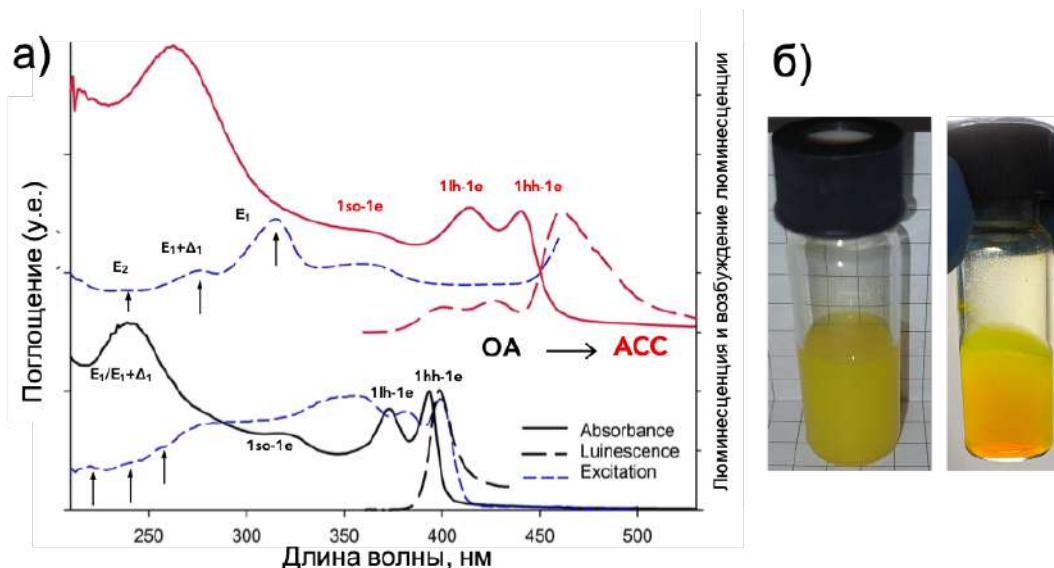


Рисунок 78. (а) Спектры поглощения исходных наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{OA}$ (черная непрерывная линия) и спектр поглощения полученных после обмена с *N*-ацетил-L-цистеином $\text{HC CdSe}_{394}\text{ACC}$ (красная непрерывная линия). Длинными прерывистыми штрихами показаны спектры люминесценции образцов. Короткими синими штрихами продемонстрированы спектры возбуждения люминесценции. (б) Фотографии виалы с диспергированными в метаноле наноструктурами $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$ при различном освещении.

На Рис. 78б представлены фотографии виал с наноструктурами CdSe394ACC, диспергированными в метаноле, при разных вариантах освещения. Примечательно, что при наблюдении «на просвет» в растворе проявляется красный оттенок.

Увеличение толщины нанопластинок для CdSe 3 МС приводит к систематическому красному смещению серии экситонных переходов, наблюдаются узкие экситонные переходы при 463, 440 и 395 нм соответствующие HH, LH и SO переходам в спектре (Рис. 79).

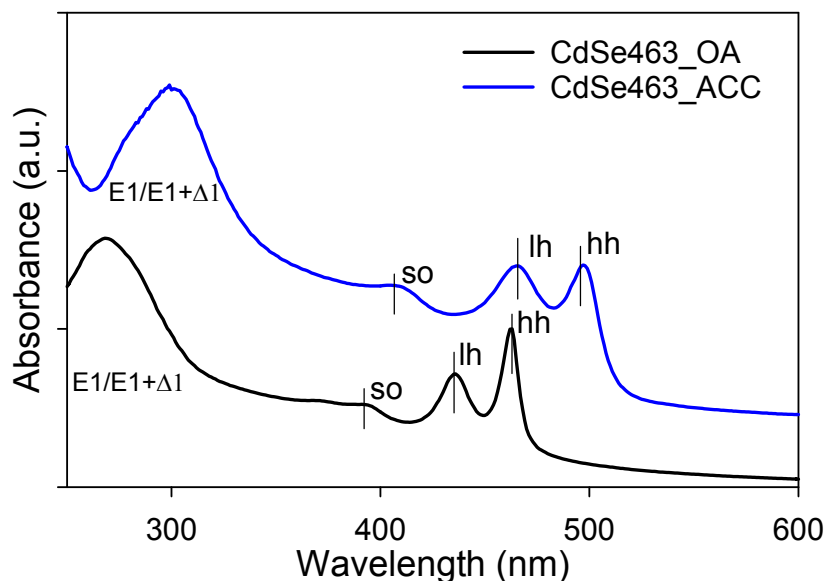


Рисунок 79. Типичные спектры поглощения наноструктур CdSe толщиной 3 МС (CdSe463OA, черная сплошная линия) и их модификация после замены лиганда L-ацетил-N-цистеином (CdSe463ACC, синяя линия). Для большей наглядности спектры смещены вдоль оси поглощения.

Для модуляции свойств экситонов, была изменена диэлектрическая проницаемость среды растворителя с использованием серии органических растворителей, имеющих относительные диэлектрические проницаемости от 2 до 160, взятые из [77] и обобщенные в таблице 7.

Таблица 7. Диэлектрические проницаемости для используемых в рамках исследования растворителей.

растворитель	диэлектрическая проницаемость	растворитель	диэлектрическая проницаемость
диоксан	2,25	ДМФА	36,7
ТГФ	7,58	ацетонитрил	37,5
бутанол	17,8	ДМСО	46,7
ацетон	20,7	вода	80,1
этанол	24,5	формамид	111
метанол	32,7	НМФ	167,8

Для этой цели небольшое количество наноструктур CdSe с лигандами N-ацетил-L-цистеина на поверхности было диспергировано в необходимом растворителе. Затем были зарегистрированы спектры поглощения в диапазоне 300–600 нм, охватывающем области экситонов HH и LH, а также соответствующие прозрачные области применяемых растворителей. В результате в спектрах наблюдались изменения как по полосам HH, так и LH экситонов: изменялись как спектральное положение экситонных полос, так и их интенсивность, что продемонстрировано на *Рис. 80а* для образца толщиной 2 монослоя и *Рис. 80б* для образца толщиной 3 монослоя.

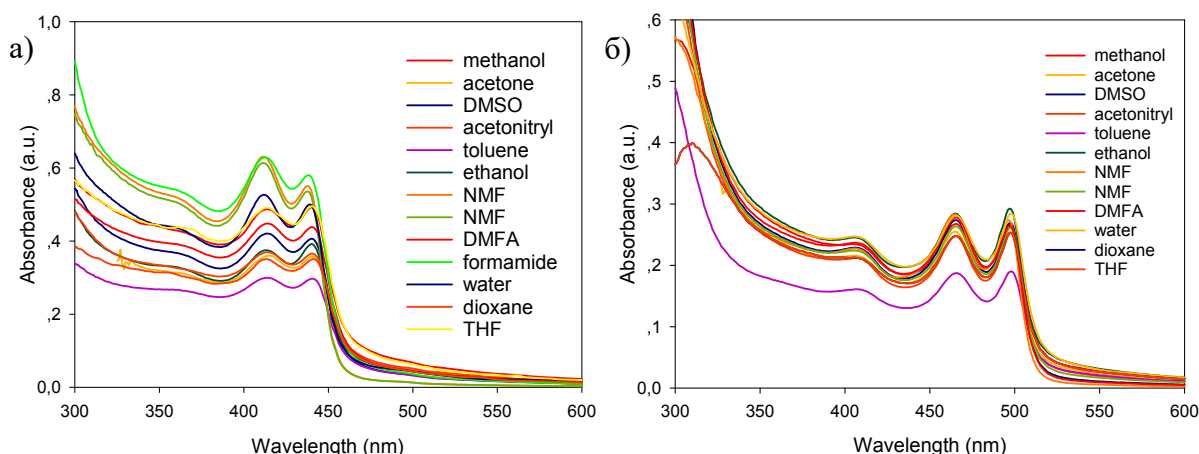


Рисунок 80. Спектры поглощения для наноструктур (а) *CdSe394ACC* и (б) *CdSe463ACC* в различных растворителях.

Стоит отметить, что наноструктуры CdSe с лигандами олеиновой кислоты не реагировали на смену растворителя, поскольку толстый слой длинноцепочечной алифатической олеиновой кислоты препятствует проникновению растворителя к ядру CdSe.

Сначала подробно рассмотрим изменение энергии экситонов, показанное для экситонов HH и LH на *Рис. 81*. В зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя наблюдалось смещение максимумов экситонов в синюю сторону, что соответствовало увеличению энергии экситонов до 21 МэВ для HH и до 30 МэВ для LH, при этом для LH это увеличение было несколько более значительным. Это согласуется с литературными данными о влиянии растворителя на энергию экситонов в двумерных полупроводниках [78,79] и соответствует уменьшению энергии связи экситонов наряду с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Стоит отметить, что отсутствие эффекта растворителя для длинноцепочечного ОА-лиганда хорошо согласуется с длиной экранирования, обычно варьируемой от 2 до 6 нм, как показано для слоистых дихалькогенидов переходных металлов [80]. Меньшее значение

увеличения энергии по сравнению с монослоем MoS_2 можно объяснить несколько большей толщиной нанопластинок CdSe , состоящих из 2 монослоев, а также присутствием лигандного слоя на их поверхности, который уменьшает чувствительность нанопластинок CdSe к эффекту диэлектрического экранирования. В подтверждение этого, для более толстого образца CdSe толщиной 3 монослоя также наблюдается синее смещение экситонных полос, однако величина смещения оказывается меньшей, чем у образца толщиной 2 монослоя. Одновременно с изменениями в энергии экситонов NH и LH наблюдалось изменение интенсивности поглощения: вклад экситонов NH становился больше по сравнению с вкладом экситонов LH . На *рисунке 81б* показано отношение поглощения экситона NH к поглощению экситона LH , $A(\text{NH})/A(\text{LH})$. Здесь видно, что при увеличении диэлектрических постоянных от 2 до 160 значение этого отношения уменьшается с 1 до 0,9. Такое изменение, вероятно, связано с эффектом диэлектрического экранирования, что подтверждается тем, что этот эффект оказался более выраженным для тонких нанопластинок толщиной 2 МС по сравнению с более толстыми нанопластинками толщиной 3 МС. Это хорошо согласуется с уменьшением диэлектрического экранирования по мере увеличения толщины полупроводниковой наноструктуры. Следует также отметить, что отношение $A(\text{NH})/A(\text{LH})$ для нанопластинок CdSe , покрытых ОА-лигандом и помещённых в гексановую среду, составляет 1,2 (отмечено чёрной точкой на *рис. 81б*), что выше значений, наблюдаемых для нанопластинок с N-ацетил-L-цистеиновым лигандом.

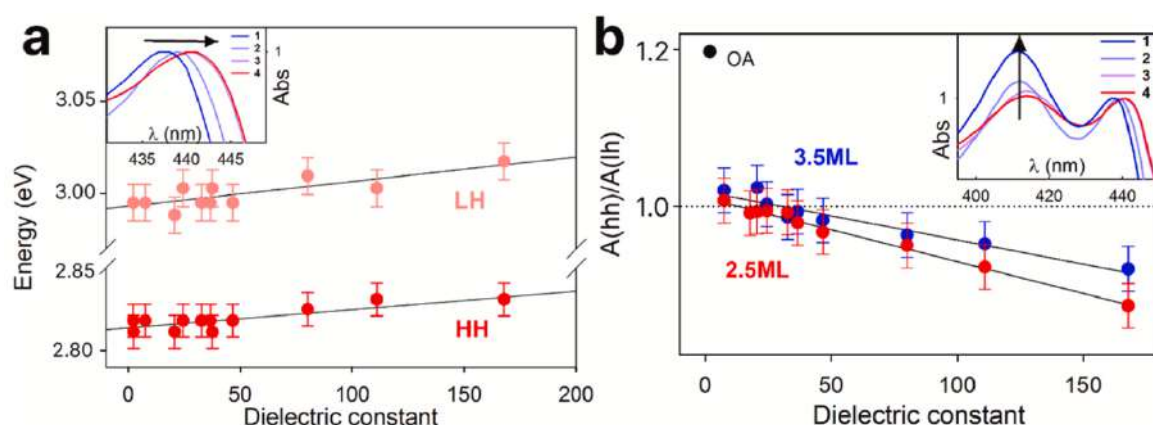


Рисунок 81. (а) Зависимость энергии экситонных переходов для тяжелых (красные точки) и легких (розовые точки) дырок для $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$. На вставке наглядно показаны изменения в спектрах поглощения для наноструктур толщиной 2 МС. (б) Зависимость соотношения интенсивностей полос поглощения переходов тяжелых и легких дырок для $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$ (красные точки) и $\text{CdSe}_{463}\text{ACC}$ (синие точки). На вставке наглядно показаны эти изменения в спектрах поглощения для НС толщиной 2 МС.

Методом спектроскопии кругового дихроизма были исследованы хиральные свойства НС CdSe, покрытых хиральными лигандами N-ацетил-L-цистеина, а также проявление кругового дихроизма в их экситонной системе. На рисунке 82a представлены типичные спектры кругового дихроизма НС CdSe толщиной 2 монослоя с лигандами N-ацетил-L-цистеина.

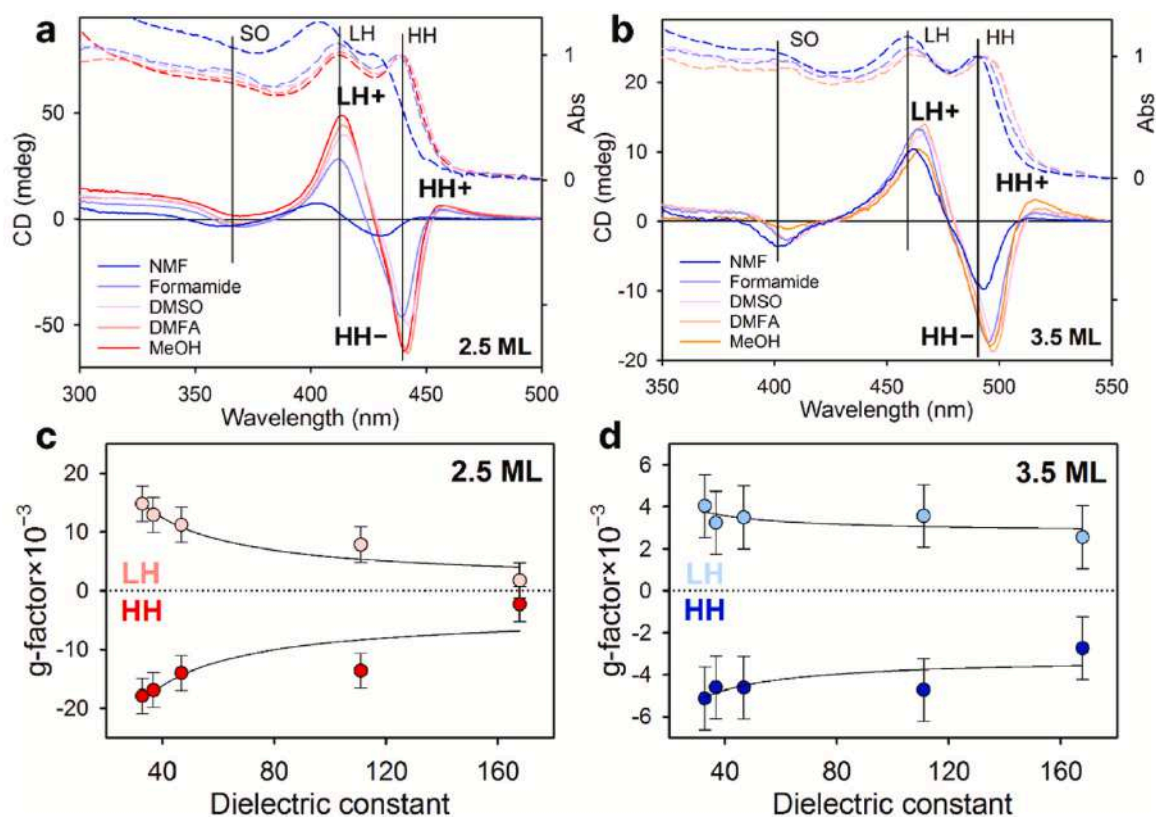


Рисунок 82. (а) Спектры КД для наноструктур CdSe394ACC толщиной 2 МС, модифицированных N-ацетил-L-цистеином. Спектры поглощения показаны пунктирными линиями для сравнения. Линии показывают соответствие между полосами КД и поглощения. (б) Спектры КД для CdSe463ACC и НС, модифицированных N-ацетил-L-цистеином, толщиной 3 МС. Спектры поглощения показаны пунктирными линиями для сравнения. (с) Зависимость значения коэффициента диссимметрии (g-фактора) от диэлектрической проницаемости растворителя, используемого при исследовании спектра КД, для полос, коррелирующих с переходами между тяжелыми (красные точки) и легкими (розовые точки) дырками для НС CdSe394ACC толщиной 2 МС. (д) Зависимость значения коэффициента диссимметрии (g-фактора) от диэлектрической проницаемости растворителя, используемого при исследовании спектра КД, для полос, коррелирующих с переходами между тяжелыми (красные точки) и легкими (розовые точки) дырками, для НС CdSe463ACC толщиной 3 МС.

Спектры КД показывают отчетливые полосы с чередующимися знаками в диапазоне 300–500 нм, расположение которых коррелирует с экситонными переходами тяжелых и легких дырок (НН и LH) в спектрах поглощения и отражает явный эффект Коттона в экситонной системе, что соответствует ранее опубликованным данным [80].

Наиболее интенсивные полосы КД, связанные с экситоном тяжелой дырки (НН), имеют положительный знак и обозначены как НН⁺. Следующая за ними полоса высокой интенсивности имеет отрицательный знак и обозначена как НН[−]. Ещё одна интенсивная полоса с положительным знаком относится к экситону легкой дырки (ЛН) и обозначена как ЛН⁺. Аналогичная картина с чередующимися по знаку полосами, соответствующими экситонам НН и ЛН, но с меньшей амплитудой, наблюдалась для более толстых наноструктур CdSe толщиной 3 монослоя, покрытых N-ацетил-L-цистеином (см. Рис. 82б).

Для более детального анализа на рисунке 82с представлена зависимость рассчитанного g-фактора диссимметрии от диэлектрической константы растворителя. Было зафиксировано увеличение коэффициента диссимметрии примерно на порядок для наноструктур CdSe толщиной 2 МС как для полос НН[−], так и для ЛН⁺, соответствующих экситонным переходам НН и ЛН. Аналогичная тенденция наблюдалась и для НС CdSe толщиной 3 МС (рисунк 82d), однако с меньшим увеличением коэффициента диссимметрии, что указывает на ослабление влияния растворителя при увеличении толщины наноструктур. Важно отметить, что максимальное значение коэффициента диссимметрии было зарегистрировано для полосы кругового дихроизма ЛН⁺ атомарно-тонких наноструктур CdSe толщиной 2 МС в метаноле и достигало 2×10^{-2} — один из самых высоких показателей среди известных для хиральных полупроводниковых наночастиц. Метанол оказался оптимальным растворителем благодаря сочетанию относительно невысокой диэлектрической постоянной и достаточной полярности, обеспечивающей стабильность дисперсии.

Необходимо обратить внимание на эффект растворителя, связанный с усилением взаимодействия связанных дипольных переходных моментов. В работе [80] показана роль связанных дипольных моментов перехода хромофорной группы лиганда и экситонного перехода нанопластинок. Изменения в спектрах КД связаны с изменением координации хирального лиганда на поверхности, что вызывает изменение ориентации дипольных моментов перехода хромофорной группы лиганда и экситонного перехода. Как показано на примере экситонного взаимодействия в хиральных димерах, величина вращательной силы R, возникающей между двумя электрическими диполями, пропорциональна векторному произведению их дипольных моментов:

$$R \sim r_{12} \approx [p_1 \cdot p_2] \quad (12)$$

где r_{12} - вектор, соединяющий два диполя, p_1 и p_2 - диполь экситона в полупроводниковом ядре и диполь хиральной хромофорной группы лиганда. Энергия диполь-дипольного взаимодействия будет измерена как $1/\epsilon$, где ϵ - диэлектрическая проницаемость. Была применена аппроксимация поведения коэффициента диссимметрии, выражающаяся обратной пропорциональностью к диэлектрической проницаемости (*Рис. 82 с и d*), которая эффективно описывает модуляцию этого коэффициента. Отметим синхронное изменение коэффициентов диссимметрии в полосах HN^- и LN^+ . Кроме того, энергия диполь-дипольного взаимодействия определяет расщепление симметричных и антисимметричных мод связанных диполей, имеющих противоположные знаки и проявляющихся в виде характерной двузначной линии в КД-спектре. Повышение энергии диполь-дипольного взаимодействия усиливает расщепление, что отчетливо видно на *рис. 82a, б* по сдвигу максимумов LN^+ и HN^+ с ростом кругового дихроизма. Это подтверждает важную роль диполь-дипольного взаимодействия в модуляции хиральных свойств и демонстрирует возможность использования эффекта диэлектрического экранирования для усиления кругового дихроизма в хиральных экситонных системах. Воздействие растворителя предоставляет удобный способ регулировать величину хирального вращения полупроводниковых нанопластинок за счет изменения диэлектрической постоянной органического растворителя.

Полученные результаты согласуются с формулой Рытовой-Келдыша, которая отражает взаимодействие экситонов в атомарно-тонких структурах:

$$V(r) = -\frac{e^2}{8\epsilon_0 r_0} \left[H_0 \left(\frac{\kappa r}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{\kappa r}{r_0} \right) \right], \quad (13)$$

где $V(r)$ – потенциал, e – заряд электрона, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды, r_0 – эффективный радиус экранирования, H_0 и Y_0 обозначают функции Струве и Неймана.

Для более детального изучения вкладов легких и тяжелых дырок в спектр КД была проведена математическая аппроксимация полученных экспериментальных данных с описанием экситонных полос (*Рис. 83*). На *Рис. 83в* можно видеть результаты обработки для атомарно-тонких структур толщиной 2 МС с лигандами N-ацетил-L-цистеина на поверхности, для которых реакция обмена была проведена в неполярном

растворителе (ТГФ). Можно наблюдать 4 явных пика, которые, соответствуют положениям экситонных переходов в спектрах поглощения (Рис. 83а). В соответствии с теорией о димерах и диполь-дипольных взаимодействиях, данные пики соответствуют расщеплениям HH^+ (вверх), HH^- (вниз), LH^- (вниз) и LH^+ (вверх) слева направо по возрастанию энергии. Для наноструктур, полученных в результате обмена в полярном растворителе (метаноле) с инверсией в знаках кругового дихроизма тоже была проведена математическая аппроксимация с описанием пиков в спектрах поглощения и КД (Рис. 83б). Можно наблюдать сохранение описанных ранее вкладов с поправкой на инверсию по знакам.

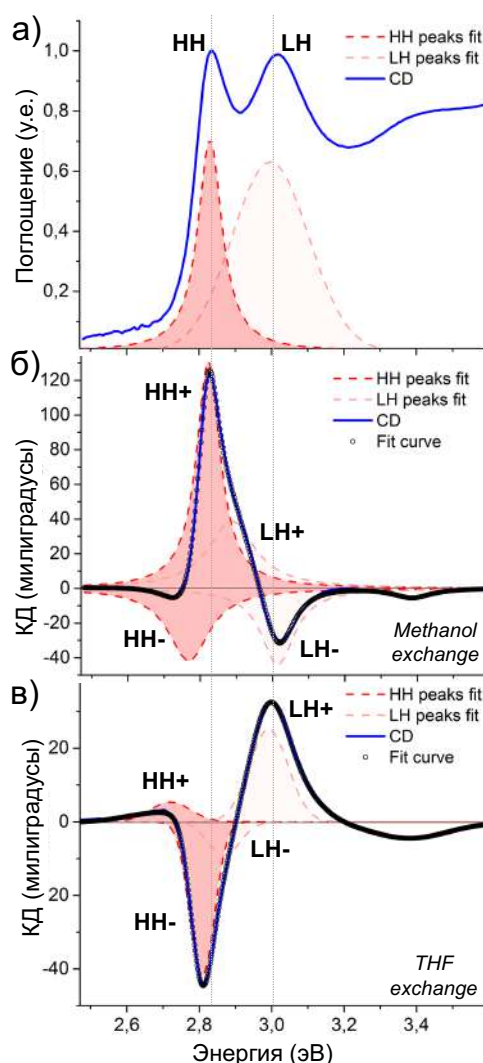


Рисунок 83. (а) Спектр оптического поглощения для наноструктур $CdSe_{394}ACC$ (черная сплошная линия) и его разложение на основные компоненты (пунктир); (б) спектр КД для наноструктур $CdSe_{394}ACC$, полученных в результате обмена лигандов в полярном растворителе (метаноле) и его разложение на основные компоненты (пунктир); (в) спектр КД для наноструктур $CdSe_{394}ACC$, полученных в результате обмена лигандов в неполярном растворителе (тетрагидрофуране) и его разложение на основные компоненты (пунктир).

Для интерпретации наблюдаемых явлений была использована теория диполь-дипольных взаимодействий, как это было описано выше [81]. Квантовое ограничение происходит вдоль направления [100], поэтому экситон 1hh-1e возникает из перехода $4p(x,y), \text{Se} \rightarrow 5s\text{Cd}$, в то время как экситон 1lh-1e возникает из перехода $4p(x,y,z), \text{Se} \rightarrow 5s\text{Cd}$. В результате, полосы КД противоположны между переходами 1hh-1e и 1lh-1e из-за их различных поляризационных переходов. Более того, поскольку состояние 1SO имеет ту же симметрию, что и состояние 1lh, экситон 1SO-1e будет демонстрировать ту же переходную поляризацию, что и экситон 1lh-1e. При этом из-за диполь-дипольного взаимодействия между диполем экситона в полупроводниковом ядре и диполем хиральной хромофорной группы лиганда для каждого из экситонных переходов будут происходить расщепления по энергии на «связывающие» и «разрыхляющие» состояния (Рис. 84). Что, в свою очередь, приводит к появлению на спектре КД пары знаочередующихся полос для каждого из переходов.

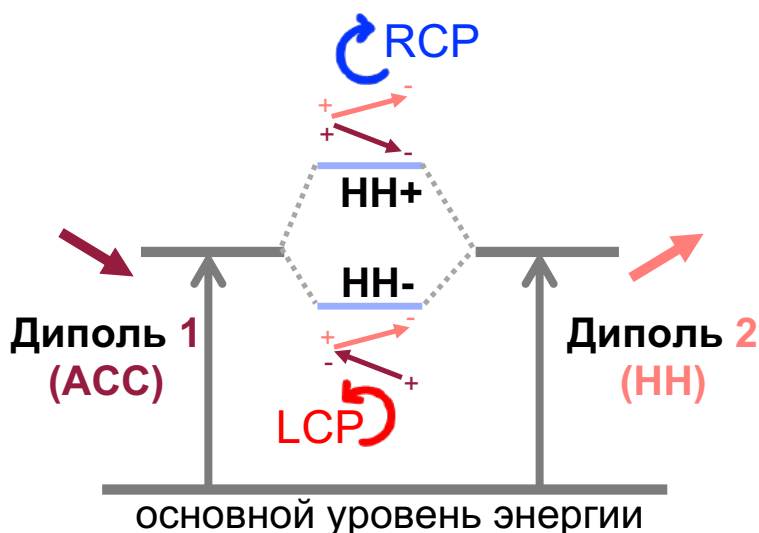


Рисунок 84. Схематичное изображение представленной теории диполь-дипольного взаимодействия, используемой при описании спектров КД.

Чтобы лучше понимать природу индуцированной хиральности и проанализировать влияние на величину вращательной силы различных условий, были изучены спектры КД для наноструктур, нанесенных на подложку методом спинкоатинга. Типичный спектр КД, полученный для высушенной на стекле пленки атомарно-тонких структур $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$ толщиной 2 МС представлен на Рис. 85.

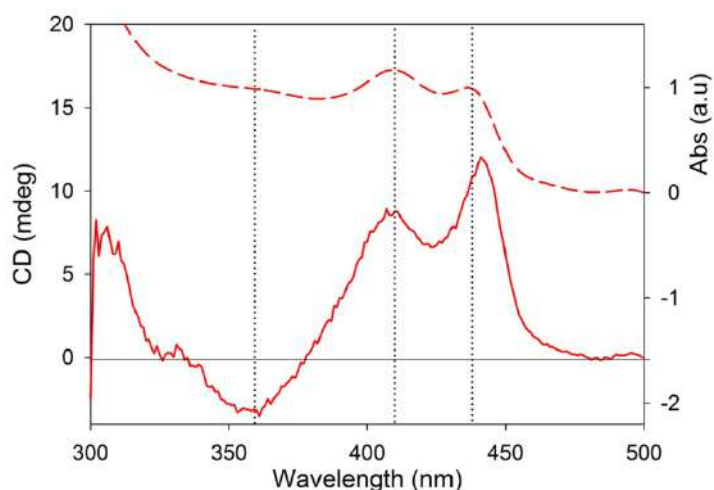


Рисунок 85. Спектр поглощения (пунктир) и КД (сплошная линия) для наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$, нанесенных на подложку из стекла методом спинкоатинга.

По результатам исследования было установлено, что в отличие от растворов, где для каждого типа экситонных переходов наблюдались знакопередающиеся полосы в спектрах КД, в пленке отклики для тяжелых и легких дырок оказались одного знака и соответствовали предпочтительному взаимодействию с правополяризованным светом. Данное явление может быть связано с разворачиванием наноструктур при нанесении на подложку, поскольку также наблюдается значительное снижение интенсивности сигнала схожее с поведением на спектрах КД плоских наноструктур $\text{CdTe}_{500}\text{AcCys}$.

Для изучения этого явления, а также природы хиральных возбуждений в атомарно-тонких полупроводниковых структурах с индуцированной хиральностью было проведено исследование КД с приложением магнитного поля (МКД).

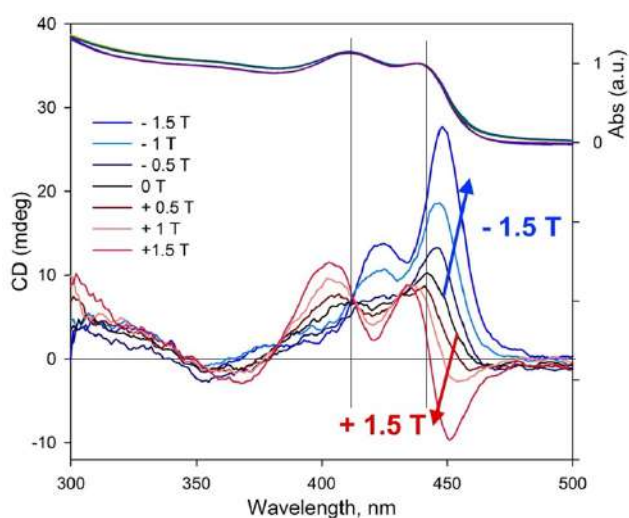


Рисунок 86. Спектры поглощения (сверху) и МКД для наноструктур $\text{CdSe}_{394}\text{ACC}$, нанесенных на подложку из стекла при приложении внешнего магнитного поля от -1.5 T до $+1.5\text{ T}$. Ось ординат для спектров поглощения отложена справа.

На спектрах МКД (Рис. 86) можно видеть, что в зависимости от приложенного поля значительно изменяется картина отклика системы, связанные, прежде всего, с расщеплением энергетических уровней в магнитном поле. Изменения при этом в основном затрагивают экситонные переходы тяжелых и легких дырок, тогда как для спин-орбитально отщепленных отклик меняется незначительно.

Для коллоидных наноструктур, диспергированных в метаноле, также было проведено исследование КД в магнитном поле (Рис. 87). Наблюдается схожая картина усиления и затухания сигналов при задании положительных или отрицательных магнитных полей, однако спектры в растворе сложны для интерпретации вкладов методом математического описания из-за придания им дополнительной степени свободы в виде различной ориентации наночастиц, поэтому спектры приводятся без разложения (Рис. 87).

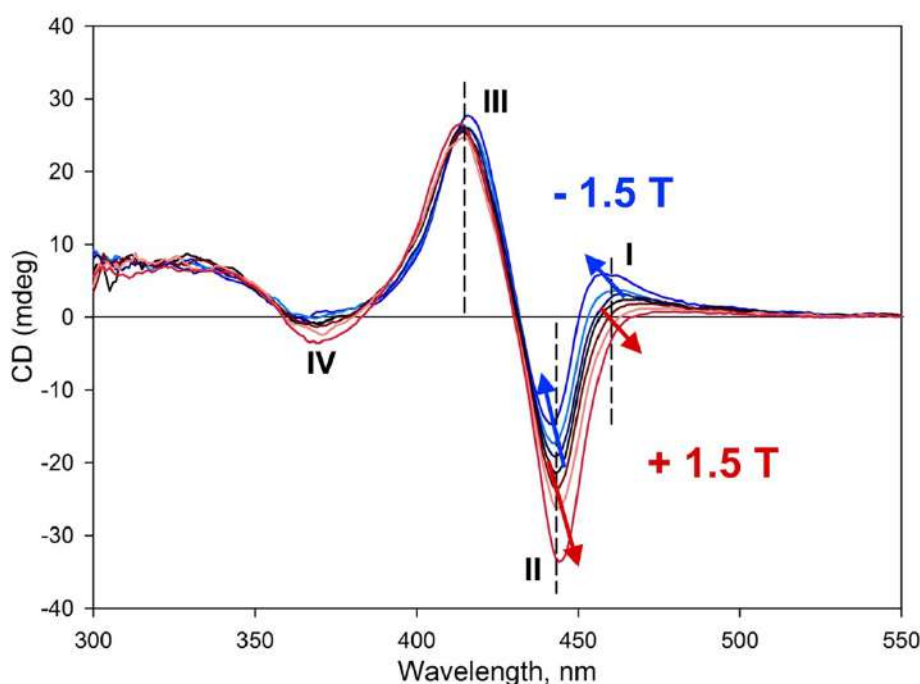


Рисунок 87. Спектры МКД для наноструктур $CdSe_{394}ACC$ в растворе метанола.

Хиральные атомарно-тонкие структуры селенида меди

Для того, чтобы изучить состав поверхности наноструктур и проанализировать состояние органических лигандов после катионного обмена была проведена ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием (FTIR) для 3 образцов: исходных наноструктур CdSeACC с лигандом N-ацетил-L-цистеина на поверхности, полученных наноструктур Cu_{2-x}SeACC и свободного N-ацетил-L-цистеина (ACC).

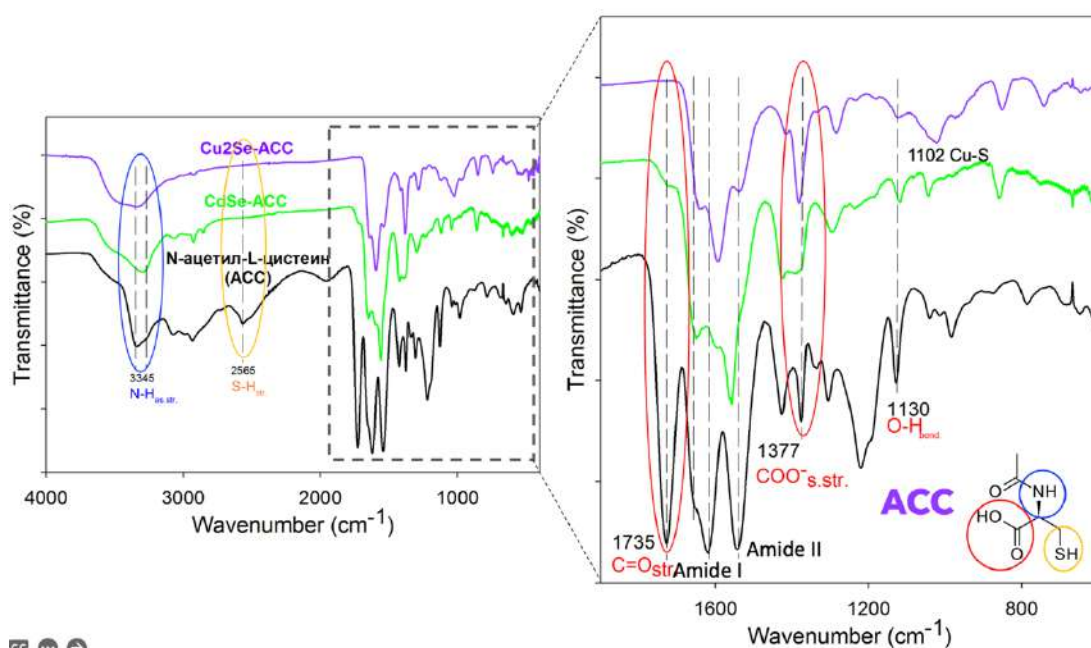


Рисунок 88. ИК-спектры пропускания для образцов Cu₂SeACC (фиолетовый), CdSeACC (зеленый) и свободного N-ацетил-L-цистеина (черный). Симметричные валентные колебания обозначены «s.str.» (от англ. *Stretching*). Асимметричные валентные колебания обозначены «as.str.».

Молекула N-ацетил-L-цистеина обладает тремя функциональными группами, посредством которых может происходить ее связывание с поверхностными атомами металлов в полупроводниковых наноструктурах: карбоксильная (-COOH), сульфгидрильная (-SH) и амидная (-NH). Тогда по сохранению или исчезновению полос колебаний соответствующих групп в ИК-спектрах по сравнению с исходным спектром свободного лиганда можно судить о его состоянии на поверхности наноструктур.

На спектре ИК (рисунок 88) чистого N-ацетил-L-цистеина можно видеть интенсивные асимметричные валентные колебания N-H при 3345 см⁻¹, валентные колебания S-H (1735 см⁻¹) и C=O (2565 см⁻¹), валентные колебания -COO⁻ асимметричные (1662 см⁻¹) и симметричные (1377 см⁻¹), а также деформационные колебания O-H (1130 см⁻¹).

При анализе спектра наноструктур CdSeACC можно видеть исчезновение колебаний S-H и C=O валентных колебаний, тогда как колебания N-H сохраняются. При этом также сохраняются колебания -COO⁻ и деформационные колебания -ОН группы. Данные наблюдения позволяют сделать вывод о том, что присоединение N-ацетил-L-цистеина к поверхностным атомам кадмия прошло успешно с участием карбоксильной и сульфгидрильной групп. Стоит также заметить, что отсутствие колебаний C=O помимо всего прочего говорит об отсутствии свободного лиганда в системе.

На спектре Cu₂SeACC ситуация аналогична, однако наблюдается некое перераспределение в интенсивности колебаний, что, вероятно, может быть связано с изменением ориентации расположения лигандного слоя на поверхности, а также вкладом деформации кристаллической решетки при проведении катионного обмена.

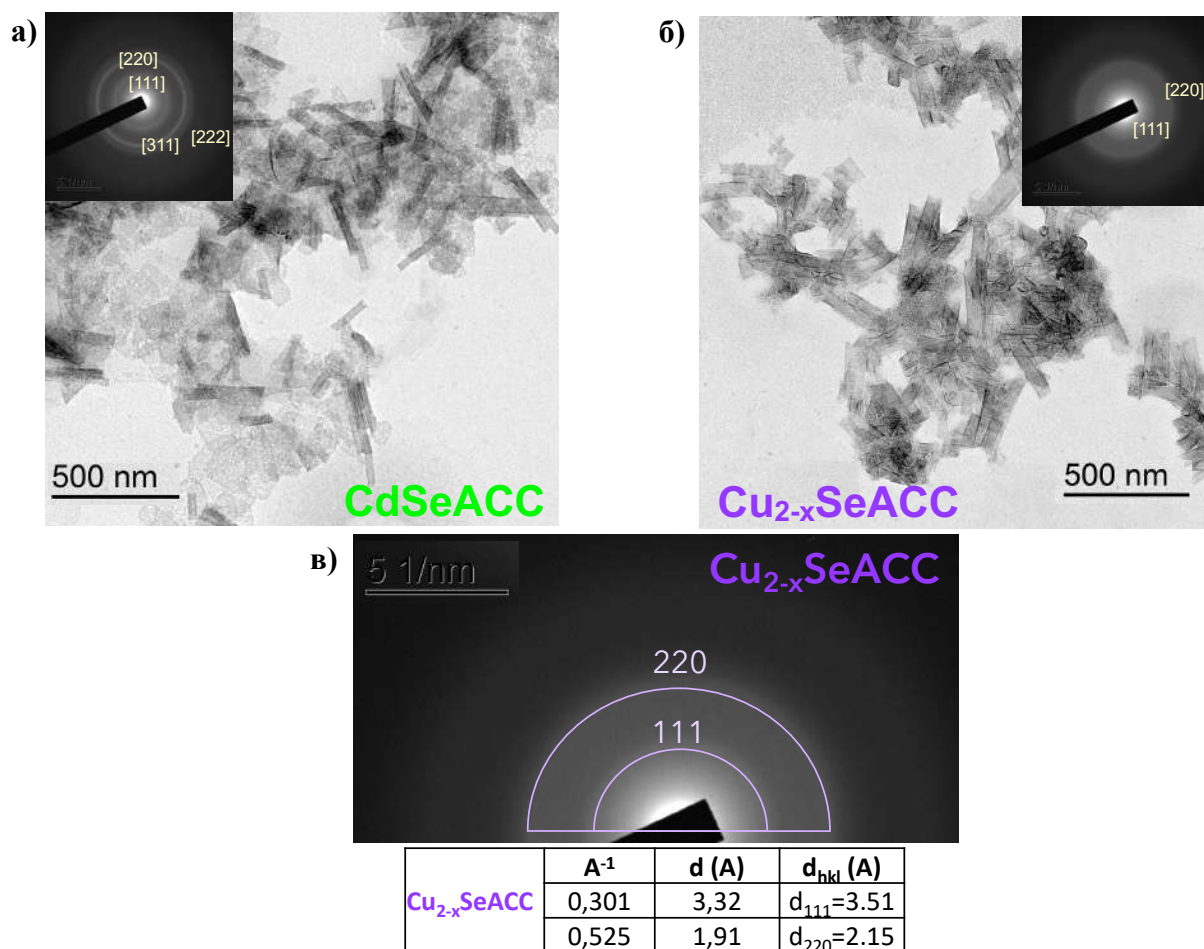


Рисунок 89. Электронные фотографии для образцов CdSeACC (слева) и Cu_{2-x}SeACC (справа), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. На вставках приведены данные электронной дифракции.

Для изучения морфологии синтезированных атомарно-тонких наноструктур CdSeACC и Cu_{2-x}SeACC была проведена просвечивающая электронная микроскопия

(Рис. 89). Можно наблюдать сохранение однородного ансамбля наноструктур при переходе от селенида кадмия к селениду меди, однако если в первом случае частицы наноструктур CdSeACC разворачиваются на подложке и представляют собой плоские наноллисты, то для $\text{Cu}_{2-x}\text{SeACC}$ все наноструктуры свернуты в рулончики. Данные электронной дифракции (вставки на Рис. 89) показывают ослабление интенсивности сигнала после проведения катионного обмена, связанного, по-видимому, с уменьшением рассеивающей способности атомов меди по сравнению с кадмием. Для анализа сохранения анионной подрешетки был проведен анализ кристаллической структуры методом электронной дифракции (Рис. 89в). Наблюдаемые дифракционные максимумы были проиндексированы, рассчитанные значения соответствуют кубической кристаллической решетке берцилианита.

На Рис. 90 представлены результаты анализа ПЭМ для наноструктур CdSeACC. Исходя из полученных данных, можно прийти к выводу, что наноструктуры CdSeACC представляют собой пластинки, частично свернутые в свертки, длина которых составила около 100 нм, а ширина около 30 нм, тогда как для наноструктур селенида меди можно видеть свертки с диаметром больших размеров, нежели полученные свертки CdSeACC (Рис. 90). Наблюдение свертков позволяет говорить о сохранении атомарно-тонкой морфологии для полученных наноструктур.

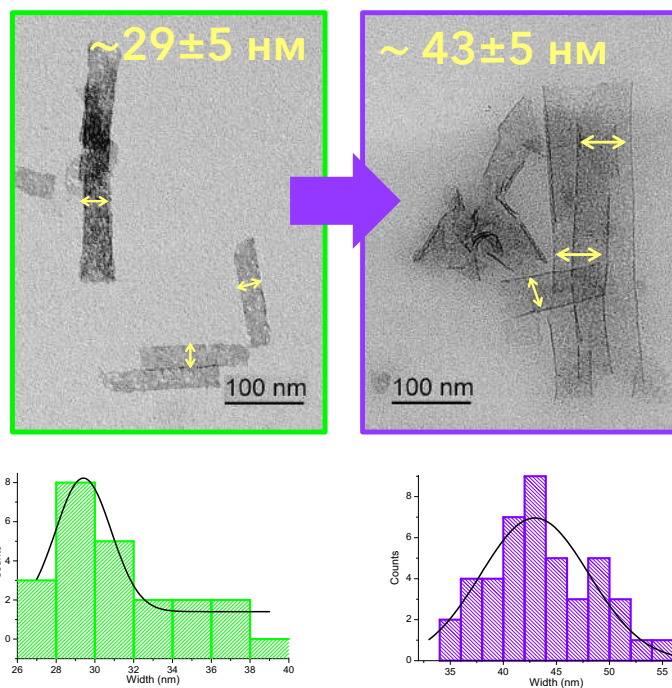


Рисунок 90. Электронные фотографии для образцов CdSeACC (слева) и $\text{Cu}_{2-x}\text{SeACC}$ (справа), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. На вставках внизу приведены гистограммы распределения по размерам.

В продолжение исследования морфологии атомарно-тонких структур селенида меди была проведена РЭМ (Рис. 91). Можно видеть, что даже в высушенном состоянии на подложке наноструктуры сохраняют свою свернутую форму.

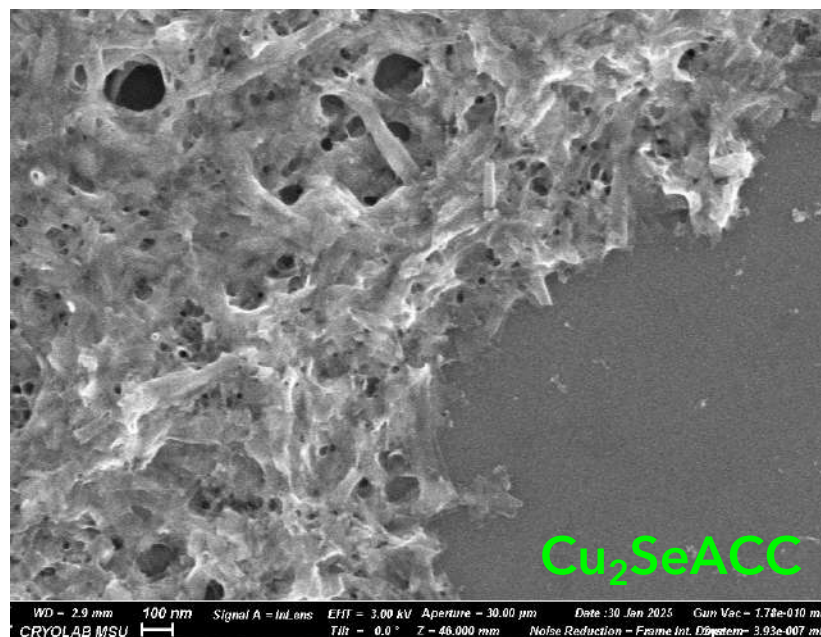


Рисунок 91. Фотография РЭМ для образца $\text{Cu}_{2-x}\text{SeACC}$.

Далее исследовалось поглощение полученных наноструктур $\text{Cu}_{2-x}\text{SeACC}$ относительно поглощения НС CdSeACC . Спектры зависимости поглощения от длины волны для $\text{Cu}_{2-x}\text{SeACC}$ (фиолетовый) и CdSeACC (зеленый) представлены на Рис. 92.

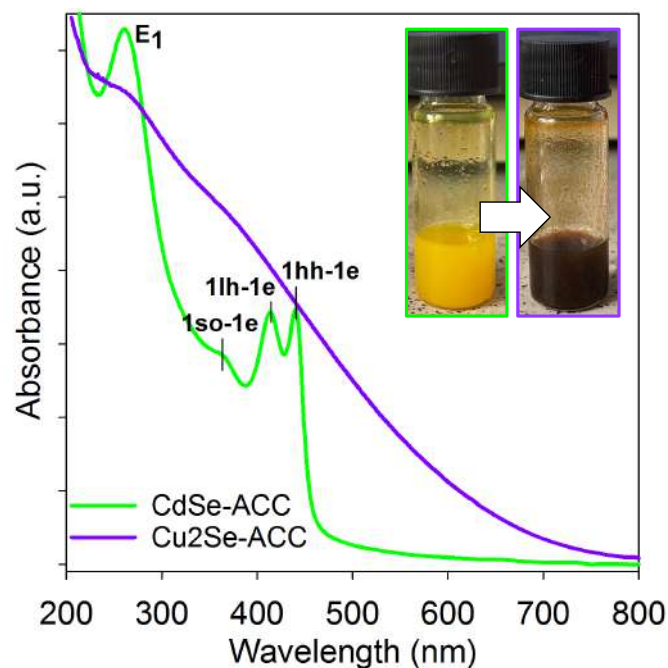


Рисунок 92. Спектры поглощения для образцов CdSeACC (зеленый) и $\text{Cu}_{2-x}\text{SeACC}$ (фиолетовый). На вставке показаны фотографии готовых дисперсий наноструктур в метаноле.

Анализируя спектры, можно заметить 3 характерных пика CdSeACC, принадлежащие переходам из зон (по увеличению энергии, т. е. справа налево): $1hh-1e$ – тяжелых дырок (первый экситонный максимум), $1lh-1e$ – легких дырок и $1so-1e$ – спин-орбитально отщепленных дырок. На спектре Cu₂SeACC экситонные полосы размерных переходов полностью исчезают, примечательным при этом является отсутствие плазмонного резонанса, характерного для наноструктур меди. Поглощение излучения во всем видимом диапазоне наноструктурами Cu₂SeACC приводит к его темно-коричневому окрасу.

Для анализа полноты катионного замещения был проведен анализ методом рентгеновской флуоресценции (Рис. 93). На спектре представлены данные, полученные для атомарно-тонких структур Cu_{2-x}SeACC (фиолетовый) и нормированный по селену спектр для наноструктур CdSeACC (серый). Таким образом, можно наблюдать отсутствие выраженных полос рентгеновской флуоресценции для кадмия и сделать вывод о присутствии его в системе в качестве незначительной примеси.

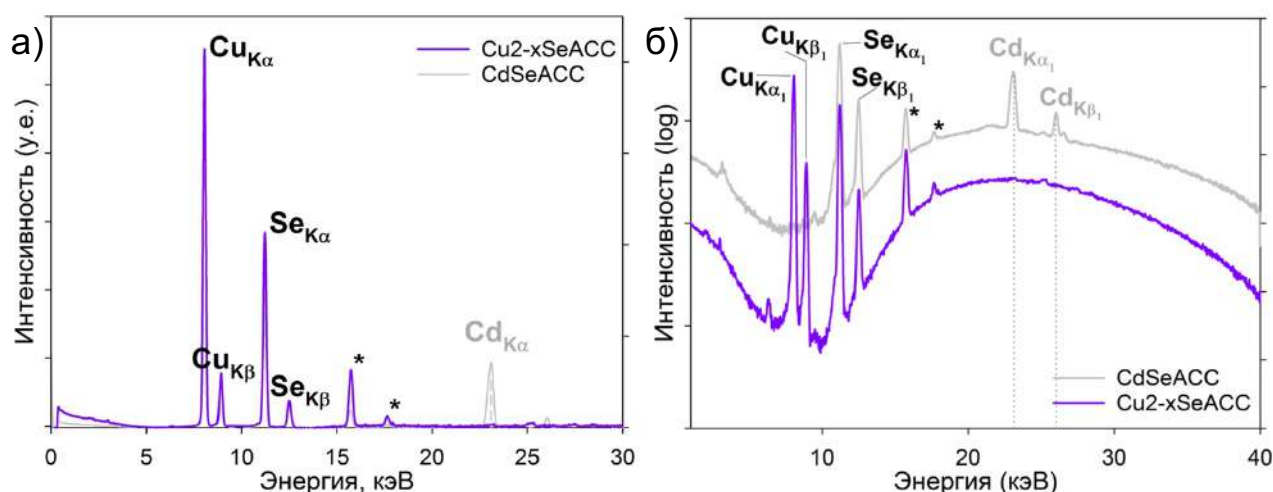


Рисунок 93. (а) Спектры рентгеновской флуоресценции для образцов CdSeACC (серый) и Cu_{2-x}SeACC (фиолетовый) (б) эти же спектры в логарифмической шкале интенсивности.

После катионного обмена общая форма наноструктур сохраняется. Однако, поскольку это аливалентный катионный обмен, кристаллическая структура изменяется. Если анионная подрешетка сохраняется при катионном обмене, то можно ожидать получения наноструктур с кубической кристаллической структурой. Таким образом, наноструктуры Cu_{2-x}Se должны представлять собой кристаллическую структуру берцелианита с параметром решетки $a_{Cu_{2-x}Se} = 0,576$ нм. Действительно, рентгенограммы CdSeACC и Cu_{2-x}SeACC (Рис. 94) представляют собой серии отражений кубической фазы относительно семейств плоскостей (111), (200), (220), и

(311). Из-за меньшего параметра решетки Cu_{2-x}Se по сравнению с CdSe ($a_{\text{CdSe}} = 0,608$ нм) дифракционные пики являются смещенными в сторону больших углов. Действительно, связь Cu–Se, будучи короче связи Cd–Se, вызывает сжатие кристаллической решетки. Хорошо известно, что Cu_{2-x}Se представляет собой множественные полиморфы, однако после дальнейших сравнений с тетрагональными, моноклинными или орто-ромбическими кристаллическими структурами кристаллическая структура берцелианита остается наиболее вероятной.

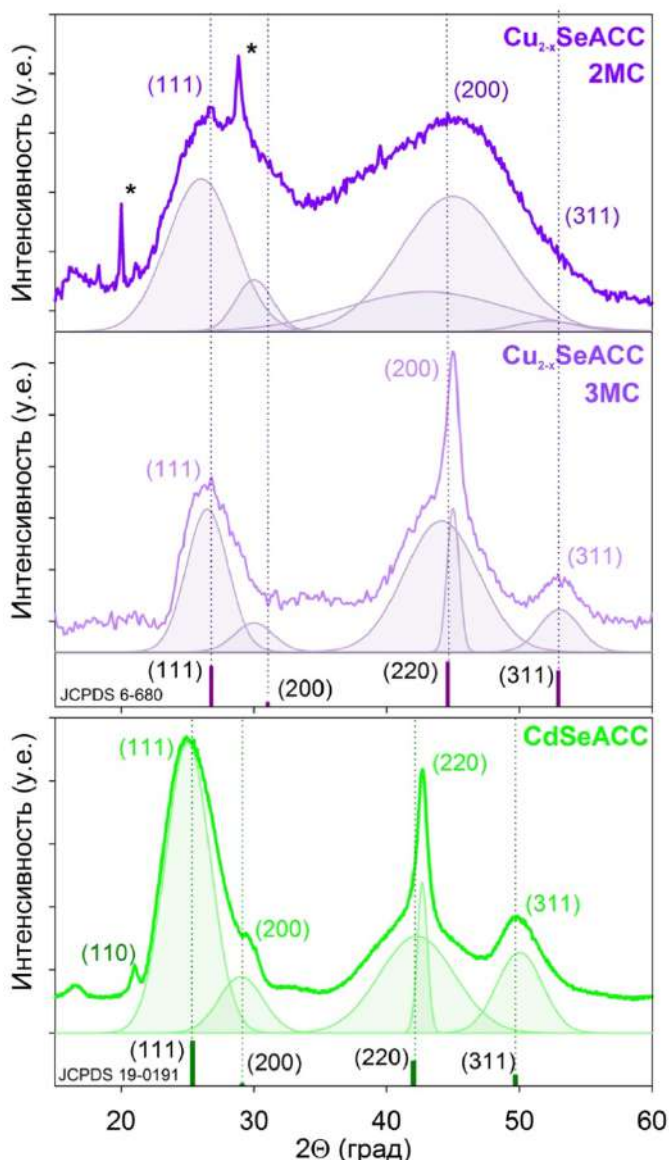


Рисунок 94. Рентгенограммы для образцов CdSeACC (зеленый) и $\text{Cu}_{2-x}\text{SeACC}$ (фиолетовый) толщиной 2 и 3 МС. Пунктирными линиями показаны положения рефлексов в карточках сфалерита (19-0191) и берцелианита (6-680).

Таким образом, анионная подрешетка, по-видимому, сохраняется при катионном обмене и остается кубической. Чтобы понять преимущества тиолатов в поддержании двумерной формы, стоит упомянуть, что тиолатные лиганды вызывают напряжение

сжатия решетки CdSe в плоскости (о чем свидетельствует сдвиг в сторону больших углов (220) пика) в отличие от исходных карбоксилатных лигандов, которые вызывали растягивающее напряжение. Такое предварительное сжатие решетки в присутствии тиолатов должно сводить к минимуму перестройку решетки по мере замещения катионов [82].

В таблице 8 представлены рассчитанные в результате обработки в программе Winxrow параметры кристаллических решеток.

	111	200	220	311
CdSe-ACC	0,609	0,607	0,599	0,616
Cu₂Se-ACC	0,580	0,620	0,568	-

Таблица 8. Расчитанные параметры кристаллической решетки после аппроксимации рентгенограмм для образцов CdSeACC (зеленый) и Cu_{2-x}SeACC (фиолетовый), представленные в нанометрах.

На последнем этапе работы была изучена проводимость в полученных наноструктурах меди, нанесенных на чип (Рис. 95а,б,в). На Рис. 95г представлены ВАХи для измерений, проведенных при комнатной температуре для стандартных наноструктур Cu_{2-x}SeACC и для наноструктур увеличенных размеров. Помимо наличия нелинейности в приведенной зависимости, можно видеть, что проводимость для наноструктур с увеличенными латеральными размерами значительно больше по сравнению с обычными. При проведении измерений при температуре жидкого азота наблюдалось увеличение нелинейности в зависимостях проводимости (Рис. 95д), что согласуется с предположением о наличии в структуре эффекта туннелирования.

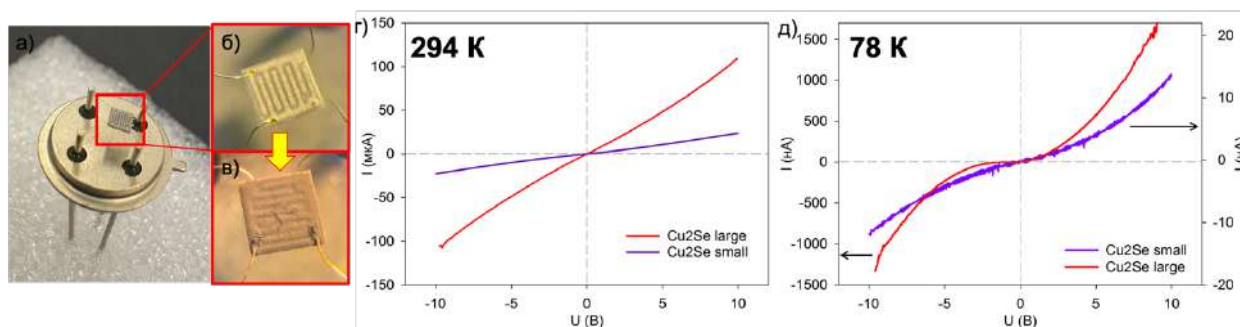


Рисунок 95. (а) Фотография чипа, используемого для измерений проводимости; микронагревательные элементы под микроскопом (15-кратное увеличение) (б) без вещества и (в) с нанесенными из раствора метанола и высушенными наноструктурами Cu_{2-x}SeACC; ВАХи для наноструктур Cu_{2-x}SeACC стандартных (фиолетовый) и увеличенных размеров (красный), измеренные (г) при комнатной температуре и (д) при температуре жидкого азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании детально изучены атомарно-тонкие структуры CdSe толщиной 2 и 3 монослоя (МС), а также наноструктуры CdTe толщиной 3 МС, синтезированные коллоидным методом; разработаны подходы к получения хиральных наноструктур с использованием обмена лигандов на поверхности; исследованы особенности возникновения оптической активности в наноструктурах, вызванные обменом исходных поверхностных лигандов на хиральные на примере цистеина и его производных, изучено влияние растворителя на оптические и хироптические характеристики атомарно-тонких структур CdSe, покрытых хиральными лигандами N-ацетил-L-цистеина. В работе также изучены хироптические свойства наноструктур CdSe, покрытых лигандами безтиоловых аминокислот, на примере L-аланина и L-фенилаланина. Проанализировано влияние эффекта длины углеводородной цепи на оптические характеристики полупроводниковых структур. Исследовано получение хиральных наноструктур селенида меди методом катионного обмена на базе атомарно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия.

Для этого были успешно синтезированы атомарно-тонкие нанопластины CdSe толщиной 2 и 3 монослоя (МС), а также нанопластины CdTe толщиной 3 МС с латеральными размерами до 500 нм со структурой цинковой обманки, покрытые лигандами олеиновой кислоты на поверхности. Разработанные и оптимизированные методики обмена на тиолатные лиганды цистеина и его производных позволили получить плотный слой хиральных органических молекул на полупроводниковом ядре с сохранением морфологии и кристаллической структуры исходных наноструктур. Исходя из данных FTIR был сделан вывод о преимущественно монодентантном присоединении лиганда L-цистеина, а также L-олеилцистеина к базальным плоскостям, в то время как для N-ацетил-L-цистеина прикрепление осуществляется с участием всех групп. Для проведения обмена на карбоксилатные лиганды был разработан двухэтапный процесс: сначала происходит обмен на уксусную кислоту, а затем – высокотемпературный обмен с удалением уксусной кислоты. FTIR-анализом подтверждено успешное проведение обмена.

Исследована зависимость кругового дихроизма от диэлектрической проницаемости органических растворителей. Полученные нанопластинки

продемонстрировали выраженные узкие экситонные линии в спектрах поглощения. Анализ зависимости кругового дихроизма от диэлектрических констант растворителей показал, что при уменьшении диэлектрической проницаемости коэффициент диссимметрии для тяжёлых (NH) и лёгких (LN) дырок возрастает примерно на порядок. Максимальное значение коэффициента диссимметрии (2×10^{-2}) было достигнуто для LN-экситонов в наноструктурах толщиной 2 МС в метаноле — одно из самых высоких среди хиральных полупроводниковых наночастиц. Изменения модуляции кругового дихроизма и зависимости диссимметрии обратно пропорциональны диэлектрической проницаемости ϵ (т.е. пропорциональны $1/\epsilon$), что объясняется эффектом диэлектрического экранирования двумерных экситонов.

Замена лигандов на аминокислоты не повлияла на электронную структуру NH, LN и SO экситонов, вызвав лишь небольшое красное смещение из-за изменения механического напряжения. После обмена наноструктуры сохранили яркую экситонную люминесценцию благодаря отсутствию гашения тиольных групп. Аминокислоты без тиолов вызвали выраженную хиральность экситонных возбуждений с g-фактором диссимметрии до $-3,4 \times 10^{-3}$ для NH-экситонов с L-фенилаланином.

Данное исследование демонстрирует подходы к контролю хироптических свойств в наноструктурах двумерной морфологии, что было продемонстрировано на примере природы лиганда, состава и толщины полупроводникового ядра, а также его латеральных размеров. Все это позволило управлять спектральным положением экситонных полос, сохраняя узкие экситонные полосы с шириной экситонных полос не более 15 нм и положением от 394 до 550 нм, достигая неэквивалентного диссимметричного взаимодействия с право и левополяризованными фотонами с фактором диссимметрии 0.02 за счет изменения диэлектрических проницаемостей растворителя. Таким образом данная работа расширяет возможности применения оптически активных лигандов для получения хиральных атомарно-тонких структур CdSe, а предложенные методы лигандного обмена могут использоваться с широким классом соединений, координирующихся через тиолатные и карбоксильные группы.

Для наглядности в таблице 12 приведены обозначения всех полученных в рамках данной работы наноструктур с указанием толщины ядра, лигандов на поверхности и положения нижних по энергии экситонных переходов.

Таблица 9. Полученные в рамках данной работы наноструктуры с обозначениями и характеристиками.

Название образца	Толщина ядра (МС)	Толщина ядра (нм)	Лиганды на поверхности	Длина волны поглощения (нм)
CdSe394OA	2	0,6	Олеиновая кислота	394±1
CdSe394Cys			L-цистеин	439±2
CdSe394AcCys/ACC			N-ацетил-L-цистеин	439±2
CdSe394OICys			L-олеилцистеин	439±2
CdSe394Ala			L-аланин	396±2
CdSe394Phe			L-фенилаланин	396±2
CdSe463OA	3	0,9	Олеиновая кислота	463±1
CdSe463Cys			L-цистеин	499±2
CdSe463AcCys/ACC			N-ацетил-L-цистеин	499±2
CdTe500OA	3	1	Олеиновая кислота	500±1
CdTe500Cys			L-цистеин	–
CdTe500AcCys			N-ацетил-L-цистеин	537±3
Cu_{2-x}SeACC	2	0,6	N-ацетил-L-цистеин	–

ВЫВОДЫ

В рамках настоящей работы были осуществлены следующие пункты:

1. Разработаны подходы к получению хиральных атомарно-тонких наноструктур селенида и теллурида кадмия толщиной 2 и 3 монослоя и протяжёнными латеральными размерами до 500 нм методом роста в коллоидной системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота. Разработаны методики последующего обмена исходных лигандов олеиновой кислоты на энантиомерные лиганды с тиолатной и карбоксилатной якорной группой в среде апротонных растворителей (тетрагидрофуран и диоксан) и дополнительного обмена в среде метанола, что обеспечивает полноту замены лигандов и хорошую коллоидную стабильность.

2. Установлено, что в спектрах КД наблюдаются пары полос противоположного знака, однозначно коррелирующие с экситонными переходами НН, ЛН и SO в спектрах поглощения. Достигнуто максимальное значение фактора диссимметрии (2×10^{-2}) для НН-экситонов в наноструктурах толщиной 2 МС в метаноле.

3. Обнаружена инверсия знака кругового дихроизма полос экситонов НН и ЛН для наноструктур CdSe, покрытых L-стереоизомерами цистеина и ацетилцистеина, что предположительно связано с разной координацией лигандов на поверхности. Для лиганда N-ацетил-L-цистеина все якорные группы координированы, реализуя различные типы конфигурации - от моно- до вероятно трех-дентантной, тогда как для L-цистеина наблюдается преимущественно монодентатная координация лиганда с участием сульфгидрильной группы.

4. Изучено влияние эффекта диэлектрического экранирования на величину фактора диссимметрии в индуцированной хиральности. Фактор диссимметрии для наноструктур CdSe толщиной 2 монослоя увеличивался на порядок для обеих полос НН- и ЛН+, соответствующих экситонам НН и ЛН. Аналогичное поведение наблюдалось для более толстых (3 МС) наноструктур, но с меньшим увеличением фактора диссимметрии, что соответствует уменьшению эффекта растворителя. Максимальный фактор диссимметрии был обнаружен для полосы кругового дихроизма ЛН+ для атомарно-тонких 2 МС структур CdSe, покрытых лигандами N-ацетил-L-цистеина в случае метанола.

5. Разработана методика катионного обмена для получения атомарно-тонких структур селенида меди со свойствами вырожденного дырочного полупроводника, исходя из наноструктур селенида кадмия толщиной 2 и 3 монослоя. Показано сохранение атомарной толщины и свернутой морфологии наноструктур селенида меди, а также покрытия хиральных лигандов на их поверхности. Методом вольтамперометрии продемонстрирована высокая проводимость полученных наноструктур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotov, N.A.; Liz-Marzán, L.M.; Weiss, P.S. Chiral nanostructures: new twists. *ACS Nano* **2021**, *15*, 2457–12460.
2. Ma, W.; Xu, L.; deMoura, A.F.; Wu, X.; Kuang, H.; Xu, C.; Kotov, N.A. Chiral inorganic nanostructures. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8041–8093.
3. Cho, N.H.; Guerrero-Martínez, A.; Ma, J.; Bals, S.; Kotov, N.A.; Liz-Marzán, L.M.; Nam, K. T. Bioinspired chiral inorganic nanomaterials. *Nat. Rev. Bioeng.* **2023**, *1*, 88–106.
4. Naaman, R.; Paltiel, Y.; Waldeck, D.H. Chiral molecules and the electron spin. *Nat. Rev. Chem* **2019**, *3*, 250–260.
5. Kotov, N.A.; Crassous, J.; Amabilino, D.B.; Duan, P. Chiral nanomaterials: theory, synthesis, applications and challenges. *Nanoscale* **2025**, *17*, 13526-13530.
6. Kim, Y.; Baitha, M.N.; Chun, H.-J.; Kim, K. High-sensitivity cancer cell detection with dual-polarization photonic spin Hall effect. *Opt. Laser Technol.* **2025**, *189*, 113174.
7. Nishizawa N., Al-Qadi B., Kuchimaru T. Angular optimization for cancer identification with circularly polarized light. *J. Biophotonics*. **2021**, *14*:e202000380.
8. Deng, QM.; Li, X.; Hu, MX. Advances on broadband and resonant chiral metasurfaces. *npj Nanophoton.* **2024**, *1*, 20.
9. Basiri, A.; Chen, X.; Bai, J. Nature-inspired chiral metasurfaces for circular polarization detection and full-Stokes polarimetric measurements. *Light Sci. Appl.* **2019**, *8*, 78.
10. He, S.; Lin, W.; Yu, D. Perovskite spin light-emitting diodes with simultaneously high electroluminescence dissymmetry and high external quantum efficiency. *Nat. Commun.* **2025**, *16*, 2201.
11. Ithurria, S.; Dubertret, B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16504-16505.
12. Ithurria, S.; Tessier, M. D.; Mahler, B.; Lobo, R. P. S. M.; Dubertret, B.; Efros, A. L. Colloidal Nanoplatelets with Two- Dimensional Electronic Structure. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 936–941.
13. Nasilowski, M.; Mahler, B.; Lhuillier, E.; Ithurria, S.; Dubertret, B. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10934–10982.
14. Yang, G.; Kazes, M.; Oron, D. Chiral 2D colloidal semiconductor quantum wells. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802012
15. Curti, L.; Landaburu, G.; Abecassis, B.; Fleury, B. Chiroptical properties of semiconducting nanoplatelets functionalized by tartrate derivatives. *Langmuir* **2024**, *40*, 11481–11490
16. de Arquer, F.P.G.; Talapin, D.V.; Klimov, V.I.; Arakawa, Y.; Bayer, M.; Sargent, E.H. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. *Science* **2021**, *373*, 640.

17. Edvinsson, T. Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures. *R. Soc. open sci.* **2018**, *5*, 180387.
18. Schmitt-Rink, S.; Chemla, D.S.; Miller, D.A.B. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells. *Adv. Phys.* **1989**, *38*, 2, 89–188.
19. Diroll, B.T.; Guzeltur, B.; Po, H.; Dabard, C.; Fu, N.; Makke, L.; Lhuillier, E.; Ithurria, S. 2D II–VI Semiconductor Nanoplatelets: From Material Synthesis to Optoelectronic Integration. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 7, 3543–3624.
20. Vasiliev, R. B.; Lebedev, A. I.; Lazareva, E. P.; Shlenskaya, N. N.; Zaytsev, V. B.; Vitukhnovsky, A. G.; Yao, Y.; Sakoda, K. High-Energy Exciton Transitions in Quasi-Two-Dimensional Cadmium Chalcogenide Nanoplatelets. *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 1–7.
21. Tessier, M. D.; Javaux, C.; Maksimovic, I.; Loriette, V.; Dubertret, B. Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 6751–6758.
22. Li, Z.; Qin, H.; Guzun, D.; Benamara, M.; Salamo, G.; Peng, X. Uniform Thickness and Colloidal- Stable CdS Quantum Disks with Tunable Thickness: Synthesis and Properties. *Nano Res.* **2012**, *5*, 337–351.
23. Pedetti, S.; Nadal, B.; Lhuillier, E.; Mahler, B.; Bouet, C.; Abecassis, B.; Xu, X.; Dubertret, B. Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2455–2462.
24. Son, J. S.; Park, K.; Kwon, S. G.; Yang, J.; Choi, M. K.; Kim, J.; Yu, J. H.; Joo, J.; Hyeon, T. Dimension-Controlled Synthesis of CdS Nanocrystals: From 0D Quantum Dots to 2D Nanoplates. *Small* **2012**, *8*, 2394–2402.
25. Wang, F.; Wang, Y.; Liu, Y.-H.; Morrison, P. J.; Loomis R. A.; Buhro, W. E. Two-Dimensional Semiconductor Nanocrystals: Properties, Templated Formation, and Magic-Size Nanocluster Intermediates Supporting Information. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 13–21.
26. Diroll, B.T. Ligand-Dependent Tuning of Interband and Intersubband Transitions of Colloidal CdSe Nanoplatelets *Chem. of Mat.* **2020**, *32* (13), 5916–5923.
27. Park, J.; Joo, J.; Soon, G.K.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (25), 4630–4660.
28. Bullen, C.; Mulvaney, P. Nucleation and growth kinetics of CdSe nanocrystals in octadecene. *Nano Lett.* **2004**, *4* (12), 2303–2307.
29. Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *Jetp. Lett.* **1981**, *34*, 345.
30. Boles, M.; Ling, D.; Hyeon, T.; Talapin, D. The surface science of nanocrystals. *Nature Mat.* **2016**, *15*, 141–153.
31. Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545–610.
32. Ozbay, E. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science*. **2006**, *311*, 189–193.
33. Bell, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*. **2003**, *299*, 1688–1691.

34. Kovalenko, M. V.; Scheele, M.; Talapin, D. V. Colloidal nanocrystals with molecular metal chalcogenide surface ligands. *Science*. **2009**, *324*, 1417–1420.
35. Llordes, A.; Garcia, G.; Gazquez, J.; Milliron, D. J. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites. *Nature*. **2013**, *500*, 323–326.
36. Pellegrino, T. Hydrophobic nanocrystals coated with an amphiphilic polymer shell: a general route to water soluble nanocrystals. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 703–707.
37. Green, M. L. H. A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127–148.
38. Anderson, N. C.; Hendricks, M. P.; Choi, J. J.; Owen, J. S. Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: spectroscopic observation of facile metal–carboxylate displacement and binding. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18536–18548.
39. Owen, J. The coordination chemistry of nanocrystal surfaces. *Science*. **2015**, *347*, 615–616.
40. Hakkinen, H. The gold–sulfur interface at the nanoscale. *Nature Chem.* **2012**, *4*, 443–455.
41. Webber, D. H.; Brutchey, R. L. Ligand exchange on colloidal CdSe nanocrystals using thermally labile *tert*-butylthiol for improved photocurrent in nanocrystal films. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 1085–1092.
42. Munro, A. M.; J.-L. Plante, I.; Ng, M. S.; Ginger, D. S. Quantitative study of the effects of surface ligand concentration on CdSe nanocrystal photoluminescence. *J. Phys. Chem. C*. **2007**, *111*, 6220–6227.
43. Erdem, T.; Demir, H. V. Color Science of Nanocrystal Quantum Dots for Lighting and Displays. *Nanophotonics* **2013**, *2*, 57–81.
44. Cademartiri, L.; Bertolotti, J.; Sapienza, R.; Wiersma, D. S.; von Freymann, G.; Ozin, G. A. Multigram Scale, Solventless, and Diffusion-Controlled Route to Highly Monodisperse PbS Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 671–673.
45. Klepzig, L. F.; Biesterfeld, L.; Romain, M.; Niebur, A.; Schlosser, A.; Hübner, J.; Lauth, J.; Lauth, J. Colloidal 2D PbSe Nanoplatelets with Efficient Emission Reaching the Telecom O-E-and S-Band. *Nanoscale Adv.* **2022**, *4*, 590–599.
46. Dabard, C.; Planelles, J.; Po, H.; Izquierdo, E.; Makke, L.; Gréboval, C.; Moghaddam, N.; Khalili, A.; Dang, T. H.; Chu, A.; Pierini, S.; Abadie, C.; Cavallo, M.; Bossavit, E.; Xu, X. Z.; Hollander, P.; Silly, M.; Lhuillier, E.; Climente, J. I.; Ithurria, S. Optimized Cation Exchange for Mercury Chalcogenide 2D Nanoplatelets and Its Application for Alloys. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 9252–9261.
47. Livache, C.; Izquierdo, E.; Martinez, B.; Dufour, M.; Pierucci, D.; Keuleyan, S.; Cruguel, H.; Becerra, L.; Fave, J. L.; Aubin, H.; Ouerghi, A.; Lacaze, E.; Silly, M. G.; Dubertret, B.; Ithurria, S.; Lhuillier, E. Charge Dynamics and Optoelectronic Properties in HgTe Colloidal Quantum Wells. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4067–4074.
48. Fenton, J. L.; Steimle, B. C.; Schaak, R. E. Structure-Selective Synthesis of Wurtzite and Zincblende ZnS, CdS, and CuInS₂ Using Nanoparticle Cation Exchange Reactions. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 672–678.

49. Shan, X.; Zhou, Y.; Li, B.; Zeng, Z.; Ji, B. Wurtzite InAs Nanocrystals with Short-Wavelength Infrared Emission Synthesized through the Cation Exchange of Cu₃As Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 2569–2578.
50. Elliott, S.D.; Moloney, M.P.; Gun'ko, Y.K. Chiral Shells and Achiral Cores in CdS Quantum Dots. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2452–2457.
51. Nakashima, T.; Kobayashi, Y.; Kawai, T. Optical Activity and Chiral Memory of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10342–10343.
52. Gallagher, S.A.; Moloney, M.P.; Wojdyla, M.; Quinn, S.J.; Kelly, J.M.; Gun'ko, Y.K. Synthesis and Spectroscopic Studies of Chiral CdSe Quantum Dots. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8350–8355.
53. Tohgha, U.; Varga, K.; Balaz, M. Achiral CdSe Quantum Dots Exhibit Optical Activity in the Visible Region Upon Post-Synthetic Ligand Exchange with D- or L-Cysteine. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1844–1846.
54. Puri, M.; Ferry, V.E. Circular Dichroism of CdSe Nanocrystals Bound by Chiral Carboxylic Acids. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12240–12246.
55. Kurtina, D.A.; Garshev, A.V.; Vasil'eva, I.S.; Shubin, V.V.; Gaskov, A.M.; Vasiliev, R.B. Atomically-Thin Population of Colloidal CdSe Nanoplatelets: Growth of Rolled-up Nanosheets and Strong Circular Dichroism Induced by Ligand Exchange. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 9652.
56. Vasiliev, R.B.; Lazareva, E.P.; Karlova, D.A.; Garshev, A.V.; Yao, Y.; Kuroda, T.; Gaskov, A.M.; Sakoda, K. Spontaneous folding of CdTe nanosheets induced by ligand exchange. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1710–1717.
57. Kurihara, T.; Noda, Y.; Takegoshi, K. Capping Structure of Ligand–Cysteine on CdSe Magic-Sized Clusters. *ACS Omega* **2019**, *4*, 3476–3483.
58. Shindo, H.; Brown, T.L. Infrared Spectra of Complexes of L- Cysteine and Related Compounds with Zinc(II), Cadmium(II), Mercury(II), and Lead(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1904–1909.
59. Pawlukojeć, A.; Leciejewicz, J.; Ramirez-Cuesta, A.J.; Nowicka-Scheibe, J. L- Cysteine: Neutron Spectroscopy, Raman, IR and Ab Initio Study. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, *61*, 2474–2481.
60. Wei, S.; Guo, C.; Wang, L.; Xu, J.; Dong, H. Bacterial synthesis of PbS nanocrystallites in one-step with L-cysteine serving as both sulfur source and capping ligand. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 1216.
61. Picquart, M.; Abedinzadeh, Z.; Grajcar, L.; Baron, M.H. Spectroscopic study of N-acetylcysteine and N-acetylcystinehydrogen peroxide complexation. *Chem. Phys.* **1998**, *228*, 279–291.
62. Boeckx, B.; Ramaekers, R.; Maes, G. A theoretical and matrix-isolation FT-IR investigation of the conformational landscape of N-acetylcysteine. *J. Mol. Spectrosc.* **2010**, *261*, 73–81.
63. Du, W.; Liao, L.; Yang, L. Aqueous synthesis of functionalized copper sulfide quantum dots as near-infrared luminescent probes for detection of Hg²⁺, Ag⁺ and Au³⁺. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 11451.

64. Zhao, D.; Fang, Y.; Wang, H.; He, Z. Synthesis and characterization of high-quality water-soluble CdTe: Zn²⁺ quantum dots capped by N-acetyl-L-cysteine via hydrothermal method. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13365.
65. Sun, H.; Yang, B.; Cui, E.; Liu, R. Spectroscopic Investigations on the Effect of N-Acetyl-L-cysteine-Capped CdTe Quantum Dots on Catalase. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *132*, 692–699.
66. Choi, J.K.; Haynie, B.E.; Tohgha, U.; Pap, L.; Elliott, K.W.; Leonard, B.M.; Dzyuba, S.V.; Varga, K.; Kubelka, J.; Balaz, M. Chirality Inversion of CdSe and CdS Quantum Dots without Changing the Stereochemistry of the Capping Ligand. *ACS Nano* **2016**, *10*, 3809–3815.
67. Gao, X.; Zhang, X.; Zhao, L.; Huang, P.; Han, B.; Lv, J.; Qiu, X.; Wei, S.H.; Tang, Z. Distinct Excitonic Circular Dichroism between Wurtzite and Zincblende CdSe Nanoplatelets. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 6665–6671.
68. Antanovich, A.; Prudnikau, A.; Matsukovich, A.; Achtstein, A.; Artemyev, M. Self-Assembly of CdSe Nanoplatelets into Stacks of Controlled Size Induced by Ligand Exchange. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 10, 5764–5775.
69. 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**, *12*, 3604–3612.
70. Garcia, A.R.; de Barros, R.B.; Lourenco, J.P.; Ilharco, L.C. The Infrared Spectrum of Solid L-Alanine: Influence of pH-Induced Structural Changes. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8280–8287.
71. Berezhinsky, L.I.; Dovbeshko, G.I.; Lisitsa, M.P.; Litvinov, G.S. Vibrational spectra of crystalline β -alanine. *Spectrochim. Acta Part A* **1998**, *54*, 349.
72. Griffith, E.C.; Vaida, V. Ionization state of L-Phenylalanine at the Air–Water Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 710–716.
73. Bullen, C.; Mulvaney, P. The Effects of Chemisorption on the Luminescence of CdSe Quantum Dots. *Langmuir* **2006**, *22*, 3007–3013.
74. Mahler, B.; Nadal, B.; Bouet, C.; Patriarche, G.; Dubertret, B. Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18591–18598.
75. Kuznetsova, V.A.; Mates-Torres, E.; Prochukhan, N.; Marcastel, M.; Purcell-Milton, F.; O'Brien, J.; Visheratina, A.K.; Martinez-Carmona, M.; Gromova, Y.; Garcia-Melchor, M.; et al. Effect of Chiral Ligand Concentration and Binding Mode on Chiroptical Activity of CdSe/CdS Quantum Dots. *ACS Nano* **2019**, *13*, 13560–13572.
76. Chen, D.; Gao, Y.; Chen, Y.; Ren, Y.; Peng, X. Structure identification of two-dimensional colloidal semiconductor nanocrystals with atomic flat basal planes. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4477–4482.
77. Maryott, A. Circular of the Bureau of Standards No. 514: Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1951.
78. Lin, Y.; Ling, X.; Yu, L.; Huang, S.; Hsu, A.L.; Lee, Y.-H.; Kong, J.; Dresselhaus, M.S.; Palacios, T. Dielectric screening of excitons and trions in single-layer MoS₂. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5569–5576.

79. Choi, J.; Zhang, H.; Du, H.; Choi, J.H. Understanding solvent effects on the properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8864–8869.
80. Wang, G.; Chernikov, A.; Glazov, M.M.; Heinz, T.F.; Marie, X.; Amand, T.; Urbaszek, B. Colloquium, Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev. Mod. Phys.* **2018**, *90*, 021001.
81. Auguie, B.; Alonso-Gomez, J.L.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzan, L.M. Fingers Crossed: Optical Activity of a Chiral Dimer of Plasmonic Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 846–851.
82. Makké, L. ; Fu, N.; Lehouelleur, H.; Ithurria S. Impact of the Surface Chemistry of 2D Nanoplatelets on Cation Exchange. *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 22, 9581–9590.