

**На правах рукописи**



**Тананаев Пётр Николаевич**

**КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ,  
ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия  
02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

**Москва – 2010**

Работа выполнена в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
**Кузнецова Татьяна Александровна**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
профессор  
**Алиханян Андрей Сосович**  
Институт Общей и Неорганической Химии  
им. Н.С. Курнакова РАН

доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Тимошенко Виктор Юрьевич**  
Московский Государственный Университет  
им. М.В. Ломоносова

**Ведущая организация:** Московский институт тонкой химической  
технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)

Защита состоится 19 февраля 2010 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, МГУ, Лабораторный корпус Б (строение 73), Факультет Наук о Материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ

Автореферат разослан “19” января 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.501.002.05,  
кандидат химических наук



Еремина Елена Алимовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Коллоидные квантовые точки (ККТ, КТ) – поверхностно-стабилизированные нанокристаллы полупроводников с размерами менее характерного боровского радиуса экситона (пары электрон-дырка). Для таких нанокристаллов характерно появление дискретных уровней энергии носителей и их размерно-зависимое положение. В последние 20 лет исследованию КТ, особенно халькогенидам кадмия, уделялось значительное внимание. Высокие коэффициенты экстинкции, квантовые выходы фотолюминесценции, легкость варьирования длины волны люминесценции и модификации поверхности нанокристаллов, в том числе белками, обуславливают их применение в качестве люминесцентных биометок.

Легирование представляет собой традиционный метод модифицирования свойств полупроводниковых соединений. Ввод примесей в КТ позволяет модифицировать их основные свойства и придать новые. Возможно получение неэкситонной люминесценции с большими временами затухания, что позволит значительно поднять контрастность наблюдения люминесцентных биометок. Одной из таких примесей для халькогенидов кадмия является медь – активатор люминесценции в объемных материалах  $A^2B^6$ . Однако легирование КТ медью исследовано мало, удобные методы получения нанокристаллов  $Cd(Cu)Se$  (например, олеатный метод) с контролируемой морфологией и размерами практически отсутствуют. Кроме того, медь является малорастворимой неизовалентной примесью, что само по себе обуславливает интерес к синтетической задаче по ее введению.

Таким образом, объектами исследования в работе являются КТ  $Cd(Cu)Se$ , стабилизированные олеиновой кислотой. Нахождение условий синтеза и изучение свойств нанокристаллов селенида кадмия, легированного медью, представляет собой актуальную задачу химии твердого тела и материаловедения.

**Цель работы** – определение условий синтеза и их влияния на размер, морфологию и оптические свойства нанокристаллов, а также исследование содержания примеси меди, ее состояния и положения в структуре нанокристаллов.

Исходя из этого, основными задачами работы являлись:

1. Разработка методов синтеза: подбор прекурсоров и выбор условий для выращивания нанокристаллов  $Cd(Cu)Se$  с различным содержанием меди, разработка методов наращивания пассивирующей оболочки  $CdS$ .
2. Общая характеристика синтезированных образцов, в том числе: оценка распределения атомов меди по нанокристаллам, нахождение взаимосвязи размера, формы и состава нанокристаллов с условиями синтеза.
3. Исследование влияния примеси меди на морфологию нанокристаллов.
4. Исследование положения и состояния меди комплексом взаимодополняющих методов – XAFS, ЭПР, РФА и ЭД (ПЭМ), с помощью химического анализа с заменой оболочки.

5. Изучение температурной зависимости спектров люминесценции, времяразрешенная спектроскопия неэкситонной люминесценции, спектроскопия возбуждения.

6. Характеризация КТ Cd(Cu)Se и Cd(Cu)Se/CdS для практического применения.

### **Научная новизна**

1. Разработаны 3 метода синтеза КТ Cd(Cu)Se на основе олеатного, для ввода меди использован новый прекурсор.

2. Показан способ контроля морфологии растущих нанокристаллов через ввод увеличенного количества меди, впервые получены несферические частицы Cd(Cu)Se – тетраподы.

3. В КТ Cd(Cu)Se медь имеет степень окисления +1, вне зависимости от метода синтеза. Нахождение в состоянии +2 возможно при ее выходе на поверхность.

4. Неэкситонная люминесценция синтезированных нанокристаллов имеет сложноэкспоненциальный характер затухания с большими временами жизни – 0.5-1 мкс.

5. Получены гетероструктуры Cd(Cu)Se/CdS; подтверждено наращивание пассивирующей оболочки на ядра, легированные гетеровалентной примесью

### **Практическая значимость**

Разработанный метод синтеза позволяет контролировать морфологию с получением нанотетраподов Cd(Cu)Se, имеющих потенциальное применение в солнечных батареях, электролюминесцентных устройствах и нанoeлектронике.

Фотолюминесценция полученных в работе водорастворимых гетеронаноструктур Cd(Cu)Se/CdS характеризуется квантовым выходом около 1%, большими временами затухания (0.5-1 мкс) и длинами волн излучения, приходящимися на ближний ИК-диапазон 700-900 нм – диапазон наибольшей прозрачности живых тканей. Это позволяет использовать нанокристаллы для создания флуорофорной части биометок с улучшенными характеристиками, в частности, с улучшенной контрастностью наблюдения при времяразрешенной регистрации сигнала.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы доложены на российских и международных конференциях, в том числе конференциях студентов и аспирантов «Ломоносов» в 2007-2009 гг (Москва); конференции молодых ученых "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения" в 2008 г (Звенигород); XII национальной конференции по росту кристаллов в 2006 г (Москва); VI Курчатовской молодежной научной школе в 2008 г (Москва); V международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины" в 2008 г (Иваново); IV Национальной конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" – ФАГРАН-2008 (Воронеж); VII национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования наносистем и материалов. – РСНЭ-НБИК - 2009 (Москва); третьей всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2009 (Екатеринбург);

international symposium "Topical Problems of Biophotonics - 2007" (Nizhny Novgorod – Moscow – Nizhny Novgorod); международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech-08 (Москва); 1st Nano Today Conference - 2009 (Singapore).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российских и международных журналах, а также тезисы 13 докладов на российских и международных конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включая 8 таблиц и 70 рисунков. Список литературы содержит 224 ссылки, приложение – 3 страницы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### ***I. Введение***

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель и обоснованы методы для ее достижения, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

### ***II. Обзор литературы***

В соответствии с поставленными в работе задачами приводятся общие сведения о коллоидных квантовых точках (КТ), включая базовое теоретическое описание квантово-размерного эффекта, сведения об основных физико-химических и оптических свойствах КТ, о методах синтеза с более подробным описанием метода высокотемпературного зарождения (нуклеации), о кинетике синтеза, о контроле размера и морфологии конечных нанокристаллов и о применяемых методах исследования КТ. Дан обзор по объемным материалам  $A^2B^6$  и  $A^2B^6:A^1$ , особенно по легированному медью селениду кадмия, о состоянии и положении меди в кристаллах, приведены встречающиеся в литературе описания механизма люминесценции. Рассмотрены вопросы ввода металлов-примесей в КТ, влияния параметров синтеза на результат легирования нанокристаллов; подробно рассмотрена немногочисленная литература по нанокристаллам  $Cd(Cu)Se$ . Обзор литературы завершает постановка задачи, дано обоснование выбора объектов исследования и обозначены основные направления работы.

Следует отметить, что в литературе тема нанокристаллов легированного медью селенида кадмия рассмотрена мало. В статье Meulenberg et al 2004 года использован однопрекурсорный метод синтеза из халькогенидных кластерных соединений кадмия в среде органических аминов. С его использованием можно получать исключительно сферические КТ  $Cd(Cu)Se$  с содержанием меди до 8 ат. %. К недостаткам метода можно отнести длительное время проведения, ограниченность форм и размеров, некоторую сложность синтеза прекурсоров. Более поздний метод синтеза нанокристаллов  $Cd(Cu)Se$  в водной среде (Singh et al, 2008)

представляет малый интерес ввиду полидисперсности получаемых нанокристаллов и их низкого качества, однако более прост и может найти применение при существенной доработке.

### ***III. Экспериментальная часть***

Экспериментальная часть включает следующие блоки исследований: синтез КТ CdSe “олеатным” методом; синтез КТ Cd(Cu)Se тремя методами; исследование синтезированных образцов; характеристика КТ Cd(Cu)Se и Cd(Cu)Se/CdS для потенциального применения в качестве люминесцентной части биометок.

#### ***III.1. Реактивы и оборудование***

В экспериментах использовались сера, селен, триоктилфосфин, трифенилфосфин, ацетат кадмия двухводный, стеарат меди(II), сульфат меди пятиводный, калия йодид, олеиновая кислота, тиогликолевая кислота, пиридин, азотная кислота. В качестве растворителей и осадителей использовались гексан, декан, додекан, гексадекан, октадецен, ацетон (осч), диэтиловый эфир, хлороформ, толуол, этиловый и изопропиловый спирты, дифениловый эфир “Ph<sub>2</sub>O”, парафин. Для взвешивания реактивов использовали весы Sartorius с точностью ±0.1 мг. Температуру контролировали с точностью ±1 °С термомпарами, изолированными фторопластом.

#### ***III.2. Методики синтеза и исследования образцов***

В работе в качестве основного метода синтеза использован метод импульсного зарождения из раствора прекурсоров при высокой температуре. Были подготовлены растворы прекурсора кадмия (олеат кадмия в неполярном органическом растворителе с двукратным избытком олеиновой кислоты) и халькогена (в данном случае триоктилфосфинселенид, TOPSe, в триоктилфосфине, TOP). В колбу наливали 5.6 мл 0.088М раствора прекурсора кадмия (500 мкмоль) и в токе аргона при перемешивании нагревали до заданной температуры – 130-290 °С. Для синтезов ниже 250 °С использовали дифениловый эфир и гексадекан, для синтезов при большей температуре – октадецен. В колбу вводили 0.5 мл (500 мкмоль) раствора TOPSe. Через 5 минут колбу охлаждали потоком воздуха, затем осаждали КТ ацетоном, выделяли на центрифуге и диспергировали в гексане. При необходимости повторяли очистку переосаждением. Все выделенные образцы стабильны не менее года.

Возможно наращивание защитной оболочки халькогенидов кадмия (CdSe при использовании TOPSe, CdS при использовании TOPS). В 1-й процедуре наращивания в синтетическую колбу помещали ~ 5-10 мг КТ и вели быстрый нагрев до введения фосфинхалькогенида. Иногда наращивание CdS идет трудно, и образуются частицы CdS. В таком случае использовали 2-ю процедуру: в колбу помещали ½ стандартного количества раствора олеата кадмия и 10-30 мг образца КТ, а после нагрева до 240 °С в нее медленно и равномерно прикапывали смесь оставшегося олеата кадмия и прекурсора халькогена.

Синтез КТ Cd(Cu)Se возможен при предварительном вводе в раствор олеата кадмия стеарата меди (I способ). После ввода проводили максимально быстрый нагрев до заданной

температуры. Второй способ получения КТ Cd(Cu)Se состоит в использовании соединений меди (I). Нами найдено, что удобной формой является кластерное соединение  $Cu_4(\mu_3-I)_4(PPh_3)_4$  – тетра(трифенилфосфин) тетрамеди (I) тетрайодид. Синтез прекурсора вели смешением водного раствора  $K[CuI_2]$  и раствора трифенилфосфина в диэтиловом эфире. Фазовый состав доказан методом РФА. Синтезы проводили в смеси с 1-2 мл  $Ph_2O$  или полностью в нем ввиду лучшей растворимости кластера. Диапазон температур синтезов: 200-270 °С. Также разработан метод получения КТ Cd(Cu)Se из КТ CdSe при комнатной температуре взаимодействием со стеаратом меди в органическом растворителе (III способ). После взаимодействия раствор центрифугировали, отделяли недиспергируемые осадки, осаждали КТ Cd(Cu)Se.

Таблица 1 с перечнем основных образцов приведена ниже. Обозначения образцов основываются на температуре синтеза КТ CdSe. Для образцов, полученных методами I и II, указывается масса добавленного прекурсора в мг. К обозначению образцов, полученных с прекурсором II, добавляется буква “к”, к полученным методом III - буква “т”. Также указаны особые условия, растворители (гексадекан “C16”, октадецен “C18”, дифениловый эфир  $Ph_2O$ ).

Таблица 1. Перечень синтезированных и выделенных образцов.

Т синтеза, °С	Метод	Растворитель	Образцы, по кол-ву прекурсора→
<b>образцы CdSe и Cd(Cu)Se</b>			
130	-	C16	13-0
130	I	C16	13-2, 13-20
150	-	C16	15-0
150	I	C16	15-1, 15-10, 15-30
175	I	C16	17-24*
180	-	C16	18-0
180	I	C16	18-05, 18-1, 18-2, 18-12, 18-23, 18-33
200	-	C16	20-0
200	I	C16	20-2, 20-7, 20-20, 20-50
230	-	C16	23-0, 23-000
230	-	$Ph_2O$	23-00
230	I	C16	23-1, 23-7, 23-30, 23-200*
230	II	$Ph_2O$	23-к6, 23-к14, 23-к20, 23-к30, 23-к50, 23-к100, 23-к233
250	-	$Ph_2O$	25-0
250	I	$Ph_2O$	25-2, 25-5, 25-10, 25-20, 25-50
250	II	$Ph_2O$	25-к50, 25-к100
270	-	C18	27-0
270	I	C18+ $Ph_2O$	27-5, 27-15
270	II	C18+ $Ph_2O$	27-к20, 27-к100, 27-к233
290	-	C18	29-0
290	I	C18	29-50
290	II	C18+ $Ph_2O$	29-к8
* - для подавления побочной реакции добавлено несколько мл TOP			
<b>образцы гетероструктур, полученные наращиванием</b>			
200	1-я пр.	$Ph_2O$	15-30CdS, 17-24CdS
240	1-я пр.	$Ph_2O$	23-0CdS, 23-000CdS, 23-к20CdS
240	2-я пр.	$Ph_2O$	23-00CdSe, 23-к6CdS, 23-к30CdS, 27-к20CdS

С рядом образцов проводились следующие эксперименты: замена оболочек – обработка пиридином для очистки поверхности от возможных загрязнений, замена оболочек с тиогликолевой кислотой для перевода в воду (в аммиачный раствор с  $\text{pH} \sim 10$ ), отжиги, фототравление. Количественный химический анализ образцов проводили методами EDXRF (на рентгенофлуоресцентном анализаторе ReSPECT) и ICP-AES (на Optima 4300DV с Ar-плазмой). Рентгенофлуоресцентный анализ проводили для определения Se и Cu по KL<sub>2,3</sub> линиям с использованием линейной экспериментальной градуировочной зависимости. Точность определения оценена как  $\pm 10$  отн. % для Cu,  $\pm 5$  отн. % для Se. Метод атомной эмиссии в индуктивно-связанной плазме использовали для определения Cd и Cu ( $\pm 5$  отн. %) в азотнокислых растворах КТ. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) образцов выполняли на LEO912 AB OMEGA при 100 кэВ. Спектры оптического поглощения снимали на спектрометре Varian V50 в акриловых кюветах в гексане. Исходя из положения и ширины пиков первого экситонного поглощения определяли размер и оценивали монодисперсность образцов. Для съемки спектров люминесценции (PL) использовали спектрометр Ocean Optics 4000 USB на кремниевой матрице. Люминесценцию возбуждали светодиодами на 405 нм. Также использовали самодельный спектрометр на основе кварцевого монохроматора от спектрофотометра СФ-4. Для регистрации сигнала использовали фотоэлектронный умножитель ФЭУ28 (400-1100 нм). В спектры люминесценции вносили поправку на спектральную ширину оптической щели и чувствительность ФЭУ-28. На данном спектрометре проводили измерения квантового выхода люминесценции. Образцом сравнения был раствор родамина 6Ж (R6G) с оптической плотностью 0.05 на 405 нм. Также спектрометр использовали для времяразрешенной спектроскопии при изучении затухания люминесценции в диапазоне 700-800 нм. Люминесценцию возбуждали импульсным криптоновым лазером (337.5 нм, 1 мДж, 20 нс, 15 Гц). Температурные зависимости (80-300 К) спектров люминесценции записаны на кафедре низких температур физического факультета Добровольским А.А. ИК спектры записывали с концентрированных растворов КТ в  $\text{CCl}_4$  на приборе Perkin-Elmer. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 на Cu  $K_\alpha$  излучении. Съемку спектров XANES и EXAFS проводили на синхротроне BESSY-II (энергия пучка 1.7 ГэВ; ток  $\sim 290$  мА) на станции КМС-2 на К-крае Cu и Se. Регистрировали флуоресцентное излучение. Съемку вели с додекановых растворов в тонкостенных микроампулах из высокочистого кварца при 300°К. Образцами сравнения для спектров XANES являлись CuSe со структурой клокманнита,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  со структурой берзелианита,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , медь и стеарат меди (II). Запись и обработка спектров выполнена проф. Лебедевым А.И., Случинской И.А. Для ряда образцов были сняты спектры ЭПР при 77 К на ЭПР-спектрометре X-диапазона на частоте 9.7 ГГц с чувствительностью  $\sim 1 \cdot 10^{15}$  спин. Образцы КТ с массами не менее 30 мг располагали в полиэтиленовых сосудах по размеру чувствительной области резонатора. Спектры ЭПР записаны в Институте химической физики Радцигом В.А.



### III.3. Результаты

#### III.3.1. Вводная часть - результаты исследования КТ CdSe

Перед анализом результатов по КТ Cd(Cu)Se следует упомянуть значимые особенности синтезов КТ CdSe. На рис. 1 ниже приведены примеры спектров поглощения и люминесценции. Температура – главный контролирующий параметр – влияет на размер частиц и на их форму. Данные по образцам собраны в таблице 2.

В интервале температур до 180-200 °С идет рост частиц разной неправильной формы – сфер, палочек, триподов и тетраподов (сокращенно - мультиподы). Начиная с 200 °С частицы растут в форме, приближенной к сферической. Причинами роста тетраподов и мультиподов являются, скорее всего, два следствия низкой температуры синтеза: низкая кристалличность и меньшее число образующихся зародышей, что поднимает пересыщение. Размеры частиц определены по спектрам поглощения и из статистики ПЭМ распределения частиц по размерам. С точностью определения размеров методом ПЭМ они совпадают. Также для КТ CdSe проведен химический анализ. Соотношение Cd:Se составляет  $1.0 \pm 0.2$ . На дифрактограммах всех образцов CdSe есть только характерные рефлексы сфалерита  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$  без значительных проявлений рефлексов  $\langle 102 \rangle$ ,  $\langle 103 \rangle$  вюрцита. Следует отметить характерную особенность спектров люминесценции чистых нелегированных образцов с размерами менее 3 нм: наличие широкого (до 0.5 эВ) длинноволнового пика люминесценции 700-900 нм (рис. 1).

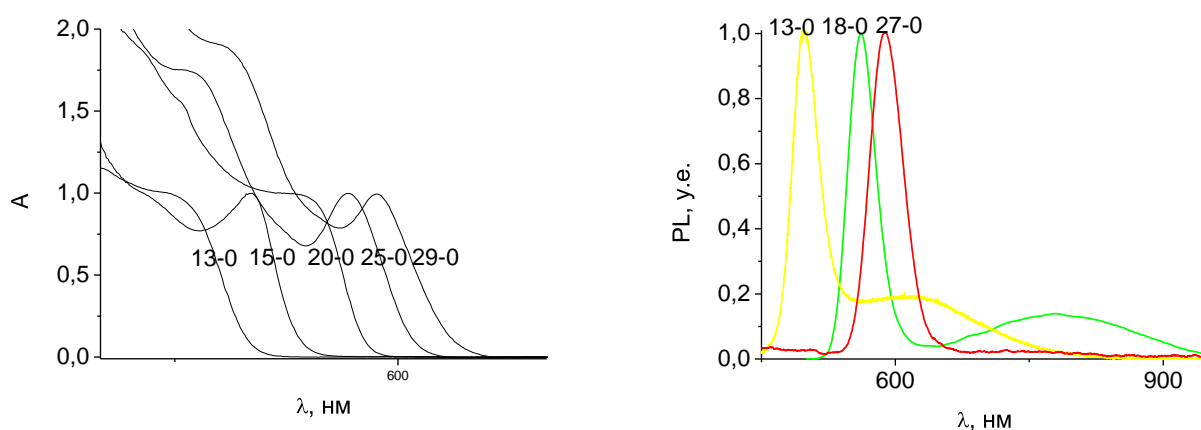


Рис. 1. Ряд характерных спектров поглощения (образцы 13-0, 15-0, 20-0, 25-0, 29-0) и спектров люминесценции (13-0, 18-0, 27-0).

Таблица 2. Данные по синтезам КТ CdSe.

Образец	13-0	15-0	18-0	20-0	23-0	25-0	27-0	29-0
Форма	м-поды	-//-	-//-	сферы	сферы	сферы	сферы	сферы
Выход КТ с синтеза, мг	8	20	30	40	55	65	85	100
Макс. $\lambda_{\text{погл}}$ , нм	450	500	538	535	564	569	574	590
$\sigma_R$ , %	9	6	7	11	13	10	13	12
Размер из $\lambda_{\text{погл}}$ , нм	1.9	2.3	2.8	2.8	3.3	3.5	3.7	4.2
Размер из ПЭМ	-	-	-	~3	3.4	3.4	3.5-3.7	4.0-4.2
Макс. экс. PL, нм	500	528	562	570	575	580	588	605

### III.3.2. Синтез и характеристика Cd(Cu)Se

Синтез КТ Cd(Cu)Se по методу I проходит аналогично синтезу КТ CdSe, но с добавлением стеарата меди. При этом в спектрах люминесценции наблюдается резкий рост интенсивности длинноволнового пика. При большом количестве добавленного стеарата меди (>30 мг) в конце синтеза наблюдается черный осадок. Остаток черного осадка выпадает на стадии центрифугирования, ПЭМ с образцов подтверждает отсутствие побочного продукта. Он представляет из себя смесь нанокристаллов (от 20 нм) селенидов меди, фазы берзелианита  $\beta$ -Cu<sub>2-x</sub>Se (№ 06-0680 базы JCPDS) с примесью умангита Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> (19-0402). Осадок не растворим ни в одном из используемых растворителей. Побочную реакцию можно подавить вводом в реакционную массу избытка TOP (0.5-1.5 мл в зависимости от количества стеарата меди; максимальная масса вводимого в присутствии избытка TOP стеарата – 200 мг).

Иной метод легирования КТ CdSe медью – взаимодействие со стеаратом меди при комнатной температуре, “травление”. Ввод меди в образцы проявляется в постепенном увеличении интенсивности люминесценции в ближнем ИК-диапазоне без сдвига положения пика экситонной люминесценции. Также наблюдается постепенное уменьшение интенсивности первого экситонного перехода и появление длинноволнового поглощения от склона экситонного пика до ближнего ИК (“хвост” поглощения). Метод невозможно использовать для получения больших количеств легированных КТ Cd(Cu)Se – во время травления происходит постепенное выпадение нерастворимой в гексане массы. Осадок содержит значительную долю меди (от 3 масс. %) и кадмия (до 20 масс. %), т.е. представляет из себя недиспергируемые КТ.

Второй метод получения КТ CdSe не имеет значимых особенностей и аналогичен первому методу. В нем наблюдается такое же выпадение осадка при использовании большого количества прекурсора (более 50-100 мг), однако осадок представляет собой нанокристаллы с большим содержанием меди, что установлено химическим анализом и по РФА осадков ряда образцов. Можно утверждать, что малорастворимые осадки в синтезах представляют собой те же нанокристаллы Cd(Cu)Se, но с большим содержанием меди. Отличие метода I в том, что в нем используются прекурсоры, вступающие в непосредственную реакцию между собой в условиях синтеза (если проводить его без избытка TOP), и поэтому осадки в этом методе получаются в больших количествах и содержат больше меди.

Данные по химическому анализу части образцов Cd(Cu)Se даны в таблице 3. В ней указаны вычисленные по соотношению Cu:Cd и Cu:Se атомные проценты Cu в ядрах КТ. Уровни легирования медью в образцах, синтезированных по методу I, достигают 1 ат. %, по методу II – 5 ат. %. Судя по данным химического анализа образцов серий 18, 23 и 27, концентрация меди в образцах одной серии пропорциональна количеству вводимого прекурсора, за исключением случая образца 23-к20. Однозначной корреляции температуры и коэффициента распределения меди (отношение вошедшей меди к количеству добавленного прекурсора) не прослеживается. Все образцы имели те же массовые доли металл+халькоген,

что и КТ CdSe (35-65 %). Химические анализы дополнительно очищенных образцов, показывают то же содержание меди в пределах погрешности. Это может свидетельствовать об отсутствии меди в любой форме, кроме как связанной с КТ.

Таблица 3. Химический анализ образцов Cd(Cu)Se.

образец	метод анализа	ат. % Cu	образец	метод анализа	ат. % Cu
15-30	EDXRF	0.3	23-к100т	EDXRF	5
17-24	EDXRF + ICP-AES	0.3	23-к50	EDXRF	0.5
18-1	EDXRF + ICP-AES	0.05	23-к100	EDXRF	1.0
18-2	EDXRF + ICP-AES	0.1	23-к233	EDXRF + ICP-AES	3.1
18-12	EDXRF + ICP-AES	0.3	23-0т	EDXRF	2.5
18-23	EDXRF + ICP-AES	0.3	23-00т	EDXRF + ICP-AES	1.0
18-33	EDXRF + ICP-AES	0.55	25-к100	EDXRF + ICP-AES	0.65
23-7	EDXRF + ICP-AES	0.1	25-к50	EDXRF + ICP-AES	0.3
23-30	EDXRF + ICP-AES	0.3	27-5	EDXRF + ICP-AES	0.3
23-200	EDXRF	0.4	27-15	EDXRF + ICP-AES	0.45
23-к6	EDXRF	0.2	27-к20	EDXRF + ICP-AES	0.6
23-к14	EDXRF	0.5	27-к100	EDXRF + ICP-AES	1.4
23-к20	EDXRF + ICP-AES	4.5	27-к233	ICP-AES	3.3
23-к30	EDXRF	0.4	29-к8	ICP-AES	0.2

Подтверждением присутствия примесного катиона именно в ядрах КТ Cd(Cu)Se является замена оболочек. Суть заключается в полном удалении оболочки (будь то олеат-анионы, амины или фосфины) и адсорбированных примесей вместе с ней. Результаты химанализа образцов (ICP-AES), подвергнутых такой замене, собраны в таблице 4. Для части образцов процедура повторена. При замене с пиридином во всех случаях соотношение Cu:Cd изменяется в сторону уменьшения содержания меди в образцах, но только в случае образца 23-00т это изменение превышает суммарную погрешность химанализа (10 %). Повторные процедуры по замене с пиридином показывают те же содержания меди в пределах погрешности.

Таблица 4. Результаты химического анализа образцов (ICP-AES) после замены с пиридином.

	17-24	23-30	23-00т	23-к233	27-к20	29-к8
ат. % Cu, до замены	0.30	0.32	1.0	3.1	0.59	0.20
ат. % Cu, I замена	0.29	0.26	0.70	2.8	0.51	0.19
ат. % Cu, II замена	0.29		0.65		0.50	

Форма образцов, полученных “травлением” не отличается от исходных ядер по данным ПЭМ. Интереснее результаты исследования образцов с синтезов КТ методами импульсного зарождения. В геометрической форме нанокристаллов образцов Cd(Cu)Se и CdSe, синтезированных при температурах менее 170-200 °С, отличий не наблюдается. В основном, это нанокристаллы в форме тетраподов и мультиподов с искривленными отростками. Нет отличий и в форме CdSe и Cd(Cu)Se с малым содержанием меди.

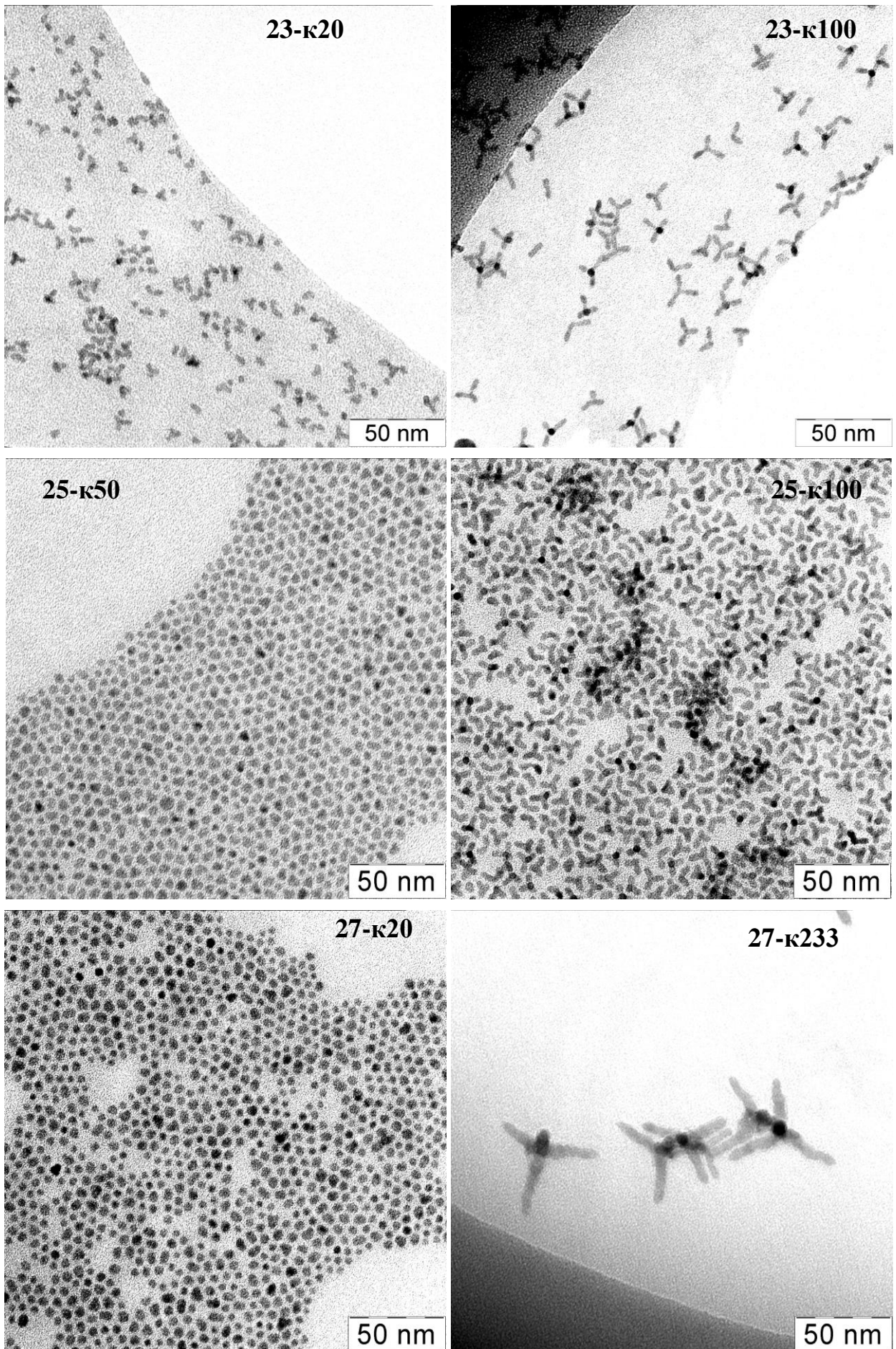


Рис. 2. Формы НК образцов, синтезированных II методом.

Однако, при 200 °С и выше рост НК Cd(Cu)Se с большим количеством меди идет с образованием несферических форм (в отличие от сферических нанокристаллов CdSe, получающихся при той же температуре), в предельных случаях – с образованием тетраподов. В основном, такой рост характерен для метода II, позволяющего вводить значительные количества меди. На рис. 2 представлены изображения, показывающие типичное изменение формы при вводе увеличивающегося количества меди, а также при изменении температуры синтеза. Для относительно крупных образцов (25-к20, 27-к20) заметно промежуточное изменение формы от круглых частиц к пирамидальным (имеющих на изображениях ПЭМ форму треугольников). Рост частиц с несколькими отростками начинается при добавлении относительно большого количества прекурсора меди – 30-100 мг. По мере добавления все больших количеств меди доля частиц с 3-мя, и, тем более, 2-мя отростками, все более уменьшается; одновременно увеличивается доля тетраподов. В работе приведены зависимости длины и ширины отростков от температуры и кол-ва добавленной меди. Они сложны, чтобы описать их из имеющихся данных, но в целом, наблюдаемые тенденции согласуются с получением частиц большего размера и с более полным расходом ростового материала при повышении температуры, как при синтезах CdSe, и с независимостью расхода ростового материала при вводе разного количества меди.

Рассмотрим различия в данных дифракционных исследований частиц разных форм. Частицы с небольшим количеством меди (до 0.5 ат. %) имеют на дифрактограммах характерные рефлексы сфалерита. По мере увеличения размеров и начала изменения форм частиц в сторону тетраподов появляются рефлексы  $\langle 102 \rangle$ ,  $\langle 103 \rangle$  от структуры вюрцита. Наконец, образцы с формой тетраподов (23-к100) дают исключительно рефлексы от структуры вюрцита, с отдельным суженным рефлексом  $\langle 002 \rangle$ , свидетельствующем о соответствующем направлении роста ног частиц, что полностью совпадает с литературными данными по росту тетраподов. Уменьшение межплоскостных расстояний при увеличении содержания меди в образцах доказывает образование твердого раствора CdSe-Cu<sub>2</sub>Se – см. рис. 3.

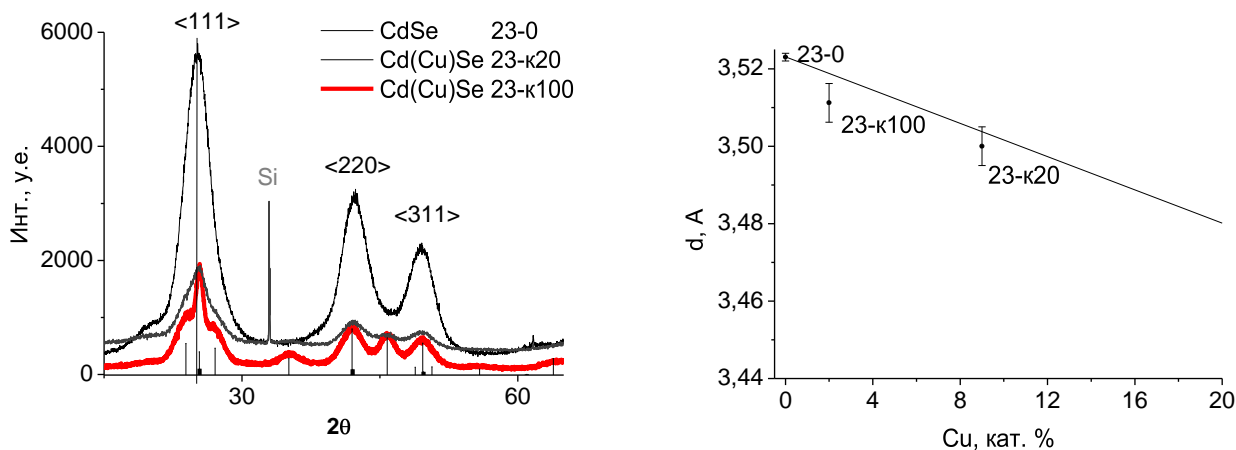


Рис. 3. Дифрактограммы образцов серии 23: 23-0, 23-к20, 23-к100 и зависимость  $d_{111}(d_{002})$  от содержания Cu в образцах (кат. %). Прямая линия соответствует выполнению закона Вегарда.

Рассмотрим особенности оптической спектроскопии синтезированных образцов КТ Cd(Cu)Se. Примеры спектров поглощения и люминесценции приведены на рис. 4. Сводная характеристика по сериям дана в таблице 5. В целом, спектры образцов КТ Cd(Cu)Se похожи на спектры КТ CdSe за исключением двух особенностей: при вводе меди падает интенсивность экситонной люминесценции и резко возрастает интенсивность длинноволнового пика люминесценции. Образцы, полученные по методу III, имеют те же особенности спектров, однако обладают меньшей до 5 раз интенсивностью длинноволновой люминесценции при одинаковом содержании меди. Возможно, сказывается получение при комнатной температуре. ИК-пик люминесценции линейно нарастает по мере ввода меди во всех сериях. Важно отметить, что простой подсчет среднего количества атомов Cu на одну КТ (из данных о размерах круглых частиц и химанализа) показывает, что нарастание интенсивности неэкситонной люминесценции продолжается и при вводе более одного атома Cu.

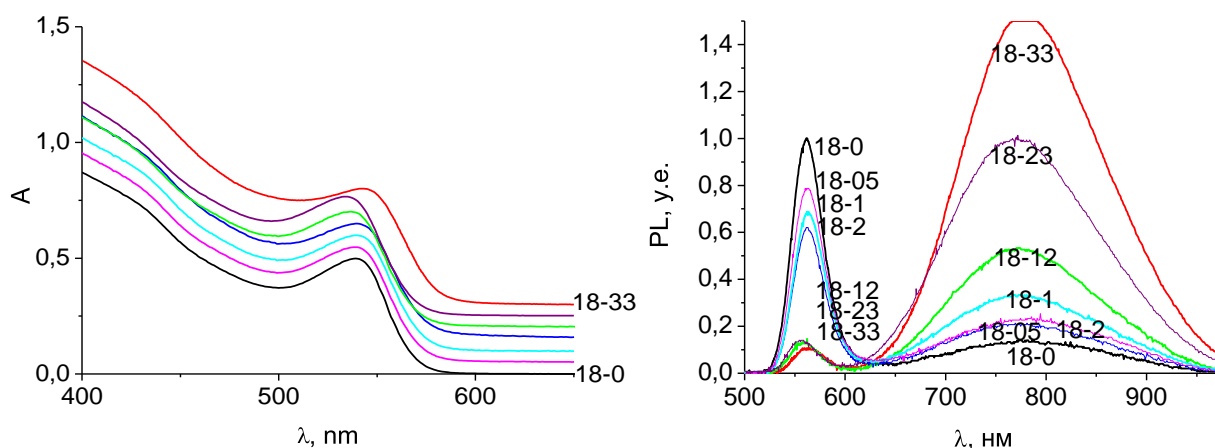


Рис. 4. Спектры поглощения и люминесценции образцов серии 18. Все спектры получены при одинаковой оптической плотности.

Таблица 5. Данные спектроскопии поглощения и люминесценции для серий образцов.

Образцы КТ Cd(Cu)Se	Макс. 1-го пика погл., нм	$\Gamma_{1s-1s}$ , мэВ	Размер по 1.12, нм	Макс. экс. люм., нм	Макс. ИК-люм., нм	Полуширина -/-, мэВ
Серия 13	446-463	<150	1.9	594-598	650	~390
Серия 15	500-506	<80	2.4	525-532	735-750	~360
Серия 18	538-543	<80	2.8-2.9	555-562	770-780	~340
Серия 20	535-545	<100	2.9	564-572	770-780	~360
Серия 23	564-569	<100	3.2-3.5	577-587	790-820	~340
Серия 23-к	552-562	<100	3.1-3.3	567-575	740-790	~280
Серия 25	567-572	<90	3.4-3.6	578-580	800-820	~280
Серия 27	575-590	<110	3.6-4.2	580-605	820-870	~320
29-к8	586	90	4.0	595	840	~280
29-50	584	90	4.0	594	840	~280
23-0т	562	110	3.3	577	800	~350
23-00т	568	110	3.5	584	810	~320

Однако, по мере ввода больших количеств меди (>0.5-1 ат. %) интенсивность ИК-люминесценции начинает падать. Начало падения приходится на начало изменения форм круглых образцов, например, в серии 23-к – на образцы 23-к14 и 23-к20. Для тетраподов больших размеров (длина > 10 нм) ИК-люминесценция значительно падает в интенсивности. Прослеживается нелинейная зависимость экситонной люминесценции от количества добавленного прекурсора меди. Зависимость тушения хорошо описывается экспонентой  $\exp(-v_{cu}/x)$  со следующими коэффициентами (погрешность аппроксимации - 10-15 %): 18 – 7.4, 23 – 18.4, 23-к – 4.0, 27 – 22.0 в области малых концентраций прекурсора (рис. 5). Предположим, что введение одного и более атома меди тушит люминесценцию. Вероятность отсутствия атомов меди  $P_0$  в структуре нанокристалла можно получить из формулы распределения Пуассона (в предположении нормального распределения); при этом интенсивность экситонной люминесценции образца:  $PL \approx P_0 = e^{-xN} = e^{-\frac{k}{v_{qd}} * v_{cu}}$ . Здесь  $v_{qd}$  – число КТ, получаемых за время синтеза,  $v_{cu}$  – количество прекурсора меди,  $x$  – средняя мольная доля примеси в образце,  $k$  – коэффициент распределения меди между всеми нанокристаллами и реакционной средой, не зависящий от состава,  $N$  – число атомов кадмия. Аппроксимация экспериментальных данных подтверждает такую форму зависимости.

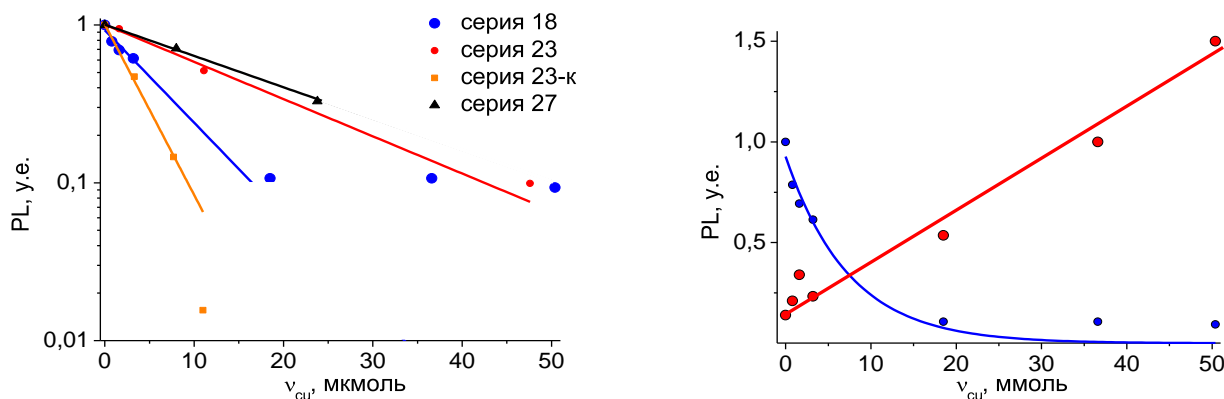


Рис. 5. Зависимость интенсивности экситонной люминесценции серий образцов от кол-ва прекурсора и зависимость интенсивностей экситонной и ИК-люминесценции для серии 18.

Отклонение от теоретической зависимости может быть связано с ненулевой вероятностью экситонной люминесценции (но достаточно малой - 1-10 %) в нанокристаллах с медью или с непостоянством коэффициента распределения в синтезах с большим количеством вводимого стеарата меди. Синтезы по методу II или при более высокой температуре не дают образцы с остаточной экситонной люминесценцией, что может быть объяснено вхождением большего количества атомов меди и более сильным тушением экситонной люминесценции. Также вероятно наличие небольшой фракции КТ с повышенной трудностью вхождения меди.

### III.3.3. О причинах роста тетраподов

Причиной роста частиц измененной формы, в частности, тетраподов, не является использование только прекурсора II. Более низкие температуры (менее 170-200 °С)

способствуют росту частиц несферических форм, но только ввод больших количеств меди ведет к росту тетраподов при высоких температурах. Большие количества меди (более 0.5-1 ат. %) получается вводить при использовании кластера  $Cu_4I_4(PPh_3)_4$ . Отдельным синтезом было подтверждено, что причинами роста тетраподов не являются возможные примеси  $PPh_3$ . Также, в образцах отсутствует йод. Очевидно, что именно присутствие больших количеств меди при зарождении (в форме прекурсоров I и II) приводит к росту тетраподов.

Первое возможное объяснение – это присутствие растущих НК со структурой сфалерита с доступными гранями 111, формирующими базу для роста отростков со структурой вюрцита. Медь может стабилизировать НК CdSe в структуре сфалерита. Однако, даже при высоких температурах синтеза (выше 200 °C), РФА НК CdSe показывают характерные рефлексы CdSe  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$  в структуре сфалерита, и при этом обладают сферической формой. По второй модели роста тетраподов достаточным условием является возрастание пересыщения из-за уменьшения числа образующихся зародышей. Определение числа зародышей возможно из спектроскопии поглощения, но для частиц несферической формы неизвестны коэффициенты экстинкции. Для синтезов с большим количеством прекурсора II (более 50-100 мг), где конечная форма тетраподов наиболее выражена, частицы с первых секунд синтеза имеют несферическую форму. С другой стороны, добавление малого количества меди не приводит к росту тетраподов. Подбор условий (230°C, 50 мг прекурсора II) позволил определить число сферических частиц (рис. 6) на 5-й и 20-й секунде. Дальнейший рост Cd(Cu)Se вел к получению тетраподов. В контрольном синтезе CdSe частицы на всех стадиях роста имели сферическую форму. Число частиц в синтезе Cd(Cu)Se лишь на 5-20 % меньше. Важно отметить общее уменьшение частиц после 20-й секунды; вероятно, после этого времени зарождение прекращается.

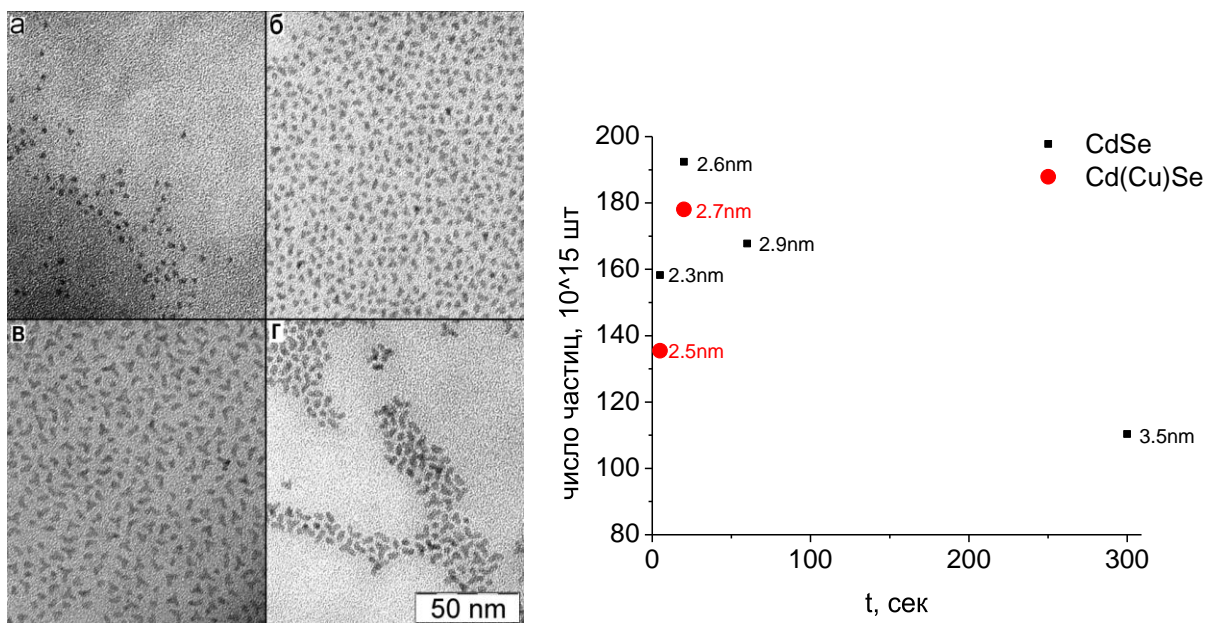


Рис. 6. Изображения ПЭМ проб, взятых на 5-й (а), 20-й (б) секунде и 1-й (в) и 5-й (г) минуте синтеза и изменение числа НК в ходе синтеза 23-к50 (кружок) и 23-0 (квадрат).



Хотя медь уменьшает число зародышей, нельзя утверждать, что именно это уменьшение приводит к росту тетраподов. Можно было бы точнее оценить его влияние, если бы была возможность контролировать число частиц несферической формы. Можно значительно снизить пересыщение, проведя синтез с пониженными концентрациями реагентов. Это было сделано повторением синтеза 23-к50 с разбавлением всех прекурсоров в 10 раз. Более половины частиц образца имеют несферический треугольный профиль. Вероятно, изменение пересыщения – не единственная причина роста тетраподов.

### III.3.4. Исследование состояния меди

XAFS-исследования провели для 9-ти образцов: 15-30, 15-30CdS, 17-24, 23-30, 23-200, 23-к20, 23-к100, 23-0т, 23-00т. Обработка данных для Se-края показала одинаковые для всех образцов расстояния Cd-Se в 2.61 Å в первой координационной сфере. Для дальнейшего анализа было отобрано 6 образцов, содержащих достаточное количество атомов меди: 23-30, 23-200, 23-к20, 23-к100, 23-0т, 23-00т. Обработка спектров EXAFS показывает, что при всех температурах они практически полностью определяются ближайшими к меди атомами селена, находящимися на расстоянии 2.38 Å и имеющими типичный для тепловых колебаний фактор Дебая-Уоллера ( $0.008 \text{ \AA}^2$ ). В 5 образцах не заметно вклада от второй координационной сферы и присутствует статический беспорядок. Из сравнения XANES спектров упомянутых образцов оценки степени окисления с образцами с известной степенью окисления Cu видно, что подавляющее большинство атомов Cu имеет степень окисления +1, вне зависимости от метода получения (рис. 7). Это подтверждает вывод о восстановлении Cu(II) из стеарата до Cu(I) в методе травления. Восстановление происходит, вероятно, за счет селенида решетки. Особенностью спектров образцов 23-30, 23-200 является наличие плеча с энергией 8986 эВ. Анализ показывает, что в этих образцах 12-20 % атомов Cu имеют степень окисления +2 и имеют атомы O в качестве ближайших соседей на расстоянии 1.93-1.94 Å, при этом средняя длина связи Cu-Se уменьшена и составляет 2.31-2.33 Å.

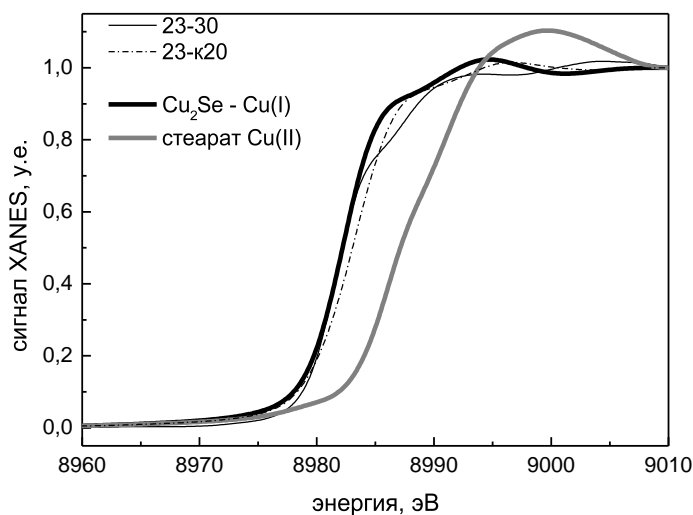


Рис. 7. Спектр XANES 23-30 и 23-к20 в сравнении с селенидом меди (I) и стеаратом меди (II).

Точное установление количества  $\text{Cu}^{2+}$  возможно с помощью спектроскопии ЭПР. Результаты для всего ряда исследованных образцов перечислены в таблице 6 ниже. Общее содержание Cu оценено из данных химического анализа. Содержание  $\text{Cu}^{2+}$  найдено по интенсивности пика  $\text{Cu}^{2+}$  с  $g_{\perp} = 2.054 \pm 0.007$ ; также найдено  $g_{\parallel} = 2.34$  на спектрах образцов с большим содержанием меди (например, 23-к233). Оба значения совпадают с литературными данными. В большинстве образцов  $\text{Cu}^{2+}$  отсутствует. В образцах со средним содержанием меди и синтезированных по методу I в присутствии TOP, а также в одном образце с большим содержанием меди, синтезированном по методу II, содержание  $\text{Cu}^{2+}$  не превышает 10 %.

Таблица 6. Результаты спектроскопии ЭПР для ряда образцов

Образец	Метод синтеза, описание	m, мг	Содержание Cu, $10^{17}$ ат.	$\text{Cu}^{2+}$ , $10^{17}$ ат.	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , %
23-к233	II, тетраподы, длинные отростки	75	110	8.65	8
23-к100	II, тетраподы, длинные отростки	33	14	0.3	2
29-к8	II, сферы, 5 нм	75	7	<0.01	0
23-200	I, смесь, синтез с изб. TOP	30	4.8	0.45	9
18-33	I, тетраподы, небольшой размер	50	8.9	0.9	10
23-00т	III, сферы	36	15	нет	0
23-к100т	II+III, тетраподы	11	~30	нет	0
27-к20CdS	II, CdS(2), пирамиды	30	6	нет	0

### III.3.5. Исследование ИК-люминесценции КТ Cd(Cu)Se

Неэкситонная люминесценция КТ Cd(Cu)Se имеет ряд интересных особенностей. Во-первых, заслуживает внимания ее большая длительность затухания. Нами проведено исследование кинетики люминесценции ряда образцов с помощью времязрешенной спектроскопии. Пример релаксации люминесценции дан на рис. 8. Измерения времени жизни для экситонного пика люминесценции всегда дают значения менее 50 нс. Спектры затухания длинноволновой люминесценции для нелегированных образцов описываются одной или двумя экспоненциальными зависимостями с периодами затухания 150-300 нс, причем наблюдаемые времена зависят от состояния образца. Так, отжиг с олеатом кадмия уменьшает интенсивность длинноволнового пика люминесценции, но одновременно увеличивает время релаксации. Картина длинноволновой люминесценции образцов КТ Cd(Cu)Se более сложна. Помимо интенсивной “быстрой” компоненты до 300 нс, всегда присутствуют менее интенсивные (5-10 раз) компоненты от 500 нс до 1000 нс. Затухание описывается минимум двумя экспонентами, однако для сильнолегированных образцов (>0.5 ат. %) заметно расхождение данных с мультиэкспоненциальным описанием. Сложность описания несколькими экспонентами говорит о возможном участии других процессов в рассеянии энергии, возможно, фононных процессов.

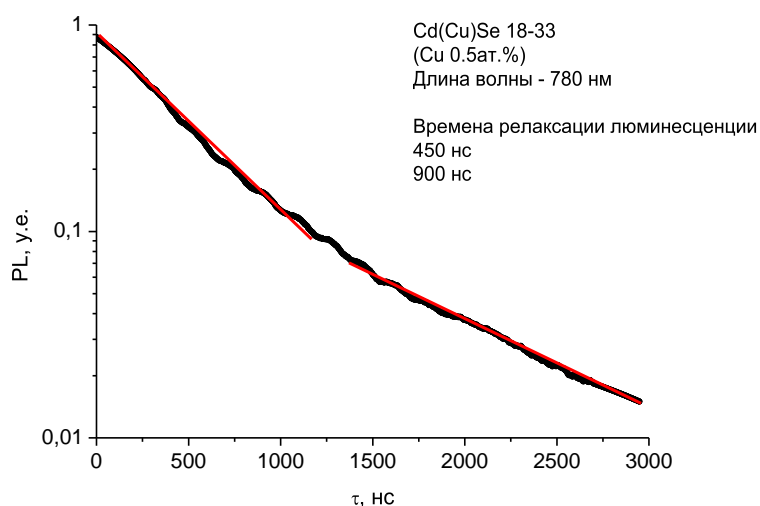


Рис. 8. Затухание люминесценции на максимуме длинноволнового пика люминесценции 18-33.

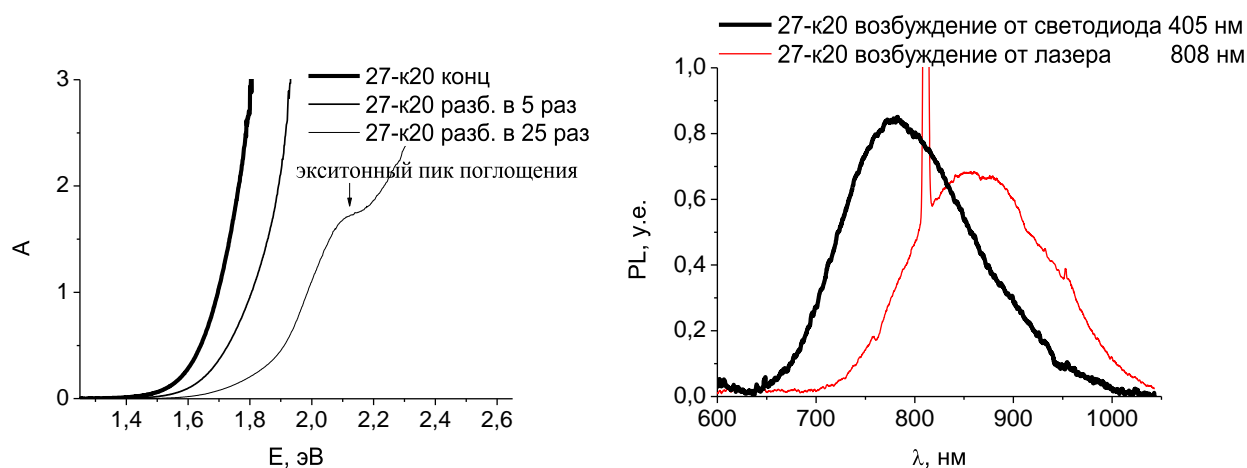


Рис. 9. Спектр поглощения образца 27-к20 и сравнение спектров люминесценции при возбуждении в УФ и в области длинноволнового поглощения на длине волны 808 нм.

Второй интересной особенностью является наличие “хвоста” поглощения, пропорционального по интенсивности содержанию меди. На рис. 9 представлен спектр люминесценции образца 27-к20 при возбуждении около 1.5 эВ. Интересно отметить антистоксовую компоненту левее линии возбуждения 808 нм. Ее наличие говорит о вовлеченности фононов в высвечивании длинноволнового пика. Наблюдения возбуждения люминесценции в красной и ИК области исключают механизм люминесценции с участием экситона. Вероятно, при поглощении происходит возбуждения носителя с уже занятых уровней – уровня меди, или уровня, созданного вводом меди.

### III.3.6. Перспективы использования КТ Cd(Cu)Se в качестве основы для люминесцентных биометок

В предыдущем пункте показано, что времена жизни длинноволновой люминесценции составляют 0.5-1 мкс. Диапазон этой люминесценции, 650-1000 нм, приходится на окно прозрачности многих биологических тканей. Максимум люминесценции варьируется с

размером частиц, и для крупных частиц достижимы значения 850 нм. Такие параметры перспективны для использования КТ Cd(Cu)Se в качестве биологических люминесцентных меток. Проведенные в работе исследования показали, что лучше для этой цели подходят полученные гетероструктуры Cd(Cu)Se/CdS. Наблюдения за относительными интенсивностями ИК-люминесценции образцов всех серий показывают, что она максимальна у сферических образцов с 0.3-1 ат. % меди. По этим критериям было отобрано 4 образца для перевода в воду – 23-к6CdS, 23-к20CdS, 23-к30CdS, 27-к20CdS. С ними было выполнено оценочное измерение квантового выхода ИК-люминесценции (рис. 10). Для образцов Cd(Cu)Se в гексане квантовые выходы достигают 5-10 %. Для образцов в водной среде – 23-к6CdS – 1%, 23-к20CdS – 1.5%, 23-к30CdS – 1%, 27-к20CdS – 2%. Также проведено исследование фотостабильности легированных гетероструктур, не показавшее значительных отличий от КТ CdSe/CdS – трехчасовое фототравление приводило к полной коалесценции частиц и их выпадению. Потери экситонной или ИК-люминесценции осадка не наблюдалось. Произшедший процесс – фотодеградация оболочки тиогликолевой кислоты, приводящая к потере диспергируемости КТ в воде.

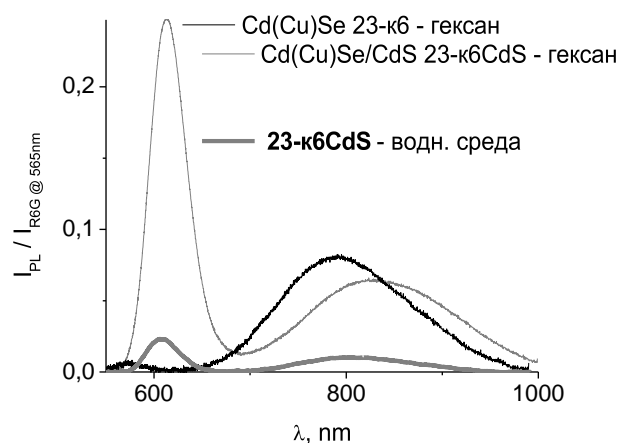


Рис. 10. Спектры люминесценции образцов на основе 23-к6, нормированные на спектр люминесценции р-ра родамина 6Ж. Экситонный пик – от нелегированных частиц CdSe/CdS.

#### ***IV. Обсуждение результатов***

Разработаны методы синтеза квантовых точек Cd(Cu)Se, стабилизированных олеиновой кислотой, на основе импульсного зарождения с олеатом кадмия и триоктилфосфинселенидом с двумя прекурсорами меди: стеаратом меди (I метод), тетра(трифенилфосфин) тетрамеди (I) тетраидидом (II метод). Ввод меди методом низкотемпературной реакции квантовых точек CdSe со стеаратом меди (III метод) дает КТ Cd(Cu)Se с идентичными свойствами. Образцы стабильны, выхода меди при отжигах не наблюдается. Средний размер сферических частиц полученных образцов - 3-5 нм, однако возможно получение частиц меньших и больших размеров. Для метода II характерен рост частиц несферических форм - тетраподов, с длиной отростков до 30 нм. Такие частицы, при размерах более 5-10 нм, уже не являются квантовыми точками, однако представляют самостоятельный синтетический и практический интерес. С

помощью метода I возможно получение НК Cd(Cu)Se с содержанием меди до 1 ат. %. Метод II дает возможность синтеза частиц с большим содержанием меди – до 5 ат. %. Получение частиц с еще большим содержанием меди ограничено их малой диспергируемостью и плохой стабилизацией, ввиду чего они не представляют интереса. Корреляция тушения экситонной люминесценции с количеством вводимого прекурсора для образцов с малым содержанием меди (<0.5 ат. %) свидетельствует о распределении примеси меди среди КТ по закону Пуассона. Распределение в образцах при большем количестве вводимой меди, вероятно, более сложно. Совокупность наблюдений: зависимость межплоскостных расстояний от содержания Cu, данные XAFS спектроскопии об окружении меди из атомов селена, малое изменение содержания меди в образцах после промывки с пиридином и сохранение ИК-люминесценции после наращивания оболочки CdS, говорит о равномерном распределении меди внутри ядер КТ, с занятием мест кадмия. Наличие связей Cu-O говорит о возможном нахождении части меди (не более 20 %) на поверхности. Медь в КТ диффузионно подвижна в условиях синтеза, однако, судя по результатам синтезов методом III, ее выход на поверхность невыгоден. Преимущественное состояние меди в образцах, по данным XANES и ЭПР, – Cu(I). В ряде образцов есть следы Cu(II), что можно отнести к нахождению меди на поверхности и связи с кислородом. Зарядовая компенсация может достигаться за счет вакансий Se.

Особенностью использованных в работе методов синтеза является получение частиц в форме тетраподов. Наночастицы Cd(Cu)Se такой формы получены впервые. Явно прослеживается связь между количеством добавленного прекурсора меди и формой НК. Добавление больших количеств прекурсора приводит не только к высоким уровням легирования (> 0.5-1 ат. %), но и к изменению формы растущих частиц. Из обсужденных в пункте 3.3.3. причин роста тетраподов наиболее значимым представляется влияние пересыщения, характерное для синтезов методом импульсного зарождения. Уменьшение числа зародышей, которое может происходить в присутствии большого количества прекурсора меди, однако, не является единственной из рассмотренных возможных причин, среди которых: модификация скорости роста граней частиц за счет адсорбции меди на их поверхности или иным способом, большая растворимость легированных наночастиц. Вероятно, мы наблюдаем действие нескольких факторов сразу.

Особенностью люминесценции частиц Cd(Cu)Se следует считать отсутствие экситонной и наличие интенсивной длинноволновой люминесценции, положение пика которой также размерно-зависимо. Интенсивность данной ИК-люминесценции пропорциональна количеству меди в частице, до некоторого предела (в данной работе пределом является переход частиц к росту тетраподов). Можно утверждать, что данный тип люминесценции связан с самостоятельными примесными состояниями – уровнем меди и/или уровнем дефектов, возникающих за счет ввода меди, причем возбуждение люминесценции возможно длинноволновым излучением без возбуждения экситона. Учитывая отсутствие насыщения от

одного атома меди, можно предположить участие в люминесценции всех атомов меди и поверхностных дефектов, конкурирующих с другими путями рассеяния энергии. Немоноэкспоненциальный характер затухания люминесценции, длительные времена жизни, а также присутствие антистоксовой компоненты при возбуждении в ИК-области, свидетельствуют о сложности происходящих процессов излучательной рекомбинации и вовлеченности локализованных состояний электрона и дырки. Медленные компоненты, не наблюдаемые у нелегированных образцов, вероятно, связаны с миграцией энергии между атомами Cu или между атомами Cu и вакансиями Se, что косвенно подтверждается большими временами жизни длинноволновой люминесценции при больших уровнях легирования. Вне зависимости от механизма длинноволновой люминесценции, характеристики КТ Cd(Cu)Se и полученных впервые гетероструктур Cd(Cu)Se/CdS дают основания утверждать о перспективности применения легированных медью КТ в составе биометок.

## ***V. Выводы***

1. Разработаны методы синтеза квантовых точек Cd(Cu)Se (КТ), стабилизированных олеиновой кислотой, на основе импульсного зарождения с олеатом кадмия и триоктилфосфинселенидом с прекурсорами меди: стеаратом меди, тетра(трифенилфосфин) тетрамети (I) тетраiodидом, а также метод низкотемпературного введения меди за счет взаимодействия КТ CdSe со стеаратом меди. Методы позволяют вводить до 5 ат. % Cu в частицы контролируемого размера и морфологии. Средний размер синтезируемых сферических частиц - 3-5 нм. В синтезах с малым количеством вводимой меди (до 0.5 ат. %) показано распределение меди по закону распределения Пуассона.
2. При вводе большого количества меди (отношение прекурсоров Cu:Cd более 1:50) в синтезах методом импульсного зарождения происходит рост частиц несферической формы – тетраподов.
3. Методом EXAFS показано, что медь замещает кадмий в КТ Cd(Cu)Se. По совокупности данных XANES, EXAFS, ЭПР и химического анализа с заменой оболочек можно заключить, что медь в КТ подвижна в условиях синтеза, в том числе при комнатной температуре, и находится в ядрах КТ, в зарядовом состоянии +1. Выход меди на поверхность КТ затруднен и сопровождается переходом в состояние +2.
4. Показано, что ввод меди в КТ CdSe придает им новые функциональные свойства. Наблюдается погасание экситонной люминесценции и возникает длинноволновая люминесценция с размерно-зависимым максимумом с энергией на 0.5-0.6 эВ меньше максимума экситонной люминесценции. Длинноволновая люминесценция характеризуется большими временами релаксации с несколькими компонентами – 0.5 и 1 мкс.
5. Продемонстрирована возможность создания люминесцентной части биометок на примере водорастворимых гетероструктур Cd(Cu)Se/CdS с оболочкой из тиогликолевой кислоты. В них сохраняется долгоживущая люминесценция в ближнем ИК-диапазоне 700-900 нм с квантовым выходом около 1%, что перспективно для улучшения контрастности наблюдения биометок.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Тананаев П.Н., Дорофеев С.Г., Васильев Р.Б., Кузнецова Т.А.. Получение нанокристаллов CdSe, легированного медью // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 4. С. 393-398.
2. Tananaev P.N., Dorofeev S.G., Vasiliev R.B., Znamenkov K.O., Kuznetsova T.A. Growth of sphere- and tetrapod-shaped Cd(Cu)Se nanocrystals from  $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$  and  $\text{Cu}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu_3\text{-I})_4$  // Mendeleev Communications. 2009. Т. 19. № 3. С. 131-132.
3. Zdobnova T.A., Dorofeev S.G., Tananaev P.N., Vasiliev R.B., Balandin T.G., Edelweiss E.F., Stremovskiy O.A., Balalaeva I.V., Turchin I.V., Lebedenko E.N., Zlomanov V.P., Deyev S.M. Fluorescent immunolabeling of cancer cells by quantum dots and antibody scFv fragment // Journal of Biomedical Optics. 2009. Т. 14. № 2. С. 021004.
4. Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Дирин Д.Н., Тананаев П.Н., Козловский В.Ф. Кристаллы упорядоченных сверхрешеток на основе коллоидных квантовых точек CdTe и CdSe // XII национальная конференция по росту кристаллов. 23-27 октября 2006. Москва. Тезисы докладов. С. 403.
5. Dorofeev S.G., Vasiliev R.B., Tananaev P.N., Desyatkin V.G., Kuznetsova T.A., Znamenkov K.O., Zlomanov V.P., Deyev S.M., Zdobnova T.A. Water-soluble core/shell quantum dots CdSe/CdS for biological labeling // Proceedings of the International Symposium TPB-2007 (Topical Problems of Biophotonics). Nizhny Novgorod – Moscow – Nizhny Novgorod. August 4-11. 2007. P. 186-187.
6. Тананаев П.Н. Нанокристаллы селенида кадмия, стабилизированные олеиновой кислотой // XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007». Москва. 11-14 апреля 2007. Диск с материалами докладов.
7. Тананаев П.Н. Квантовые точки Cd(Cu)Se с ИК-люминесценцией // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2008". Москва. 8-11 апреля 2008. Диск с материалами докладов. С. 414.
8. Тананаев П.Н., Грабовый Г.А., Дорофеев С.Г., Васильев Р.Б., Кузнецова Т.А. Нанокристаллы CdSe(Cu) с ИК-люминесценцией // V Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины". Иваново. 23-26 сентября 2008. Тезисы докладов. С. 126.
9. Тананаев П.Н., Дорофеев С.Г., Кузнецова Т.А. ИК-люминесценция квантовых точек Cd(Cu)Se и Cd(Cu)Se/CdS // IV-я Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" (ФАГРАН-2008). Воронеж. 6-9 октября 2008. Материалы конференции. Т. I. С. 516.
10. Тананаев П.Н., Дорофеев С.Г., Кузнецова Т.А. Неэкситонная люминесценция легированных медью нанокристаллов селенида кадмия // VIII школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения". 2008. Звенигород. 23-25 ноября 2008. Тезисы докладов. С. 57.

11. Тананаев П.Н., Дорофеев С.Г., Васильев Р.Б., Кузнецова Т.А. Квантовые точки Cd(Cu)Se различной формы // VI Курчатовская молодежная научная школа. Москва. 17-19 ноября 2008. Сборник аннотаций работ. С. 210.
12. Тананаев П.Н. Синтез и исследование квантовых точек Cd(Cu)Se для использования в нанобиометках // Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech-08. Международный конкурс научных работ молодых ученых. Москва. 3-5 декабря 2008. Диск с материалами Форума.
13. Тананаев П.Н. Синтез нанокристаллов Cd(Cu)Se в форме сфер и тетраподов - зависимость формы от содержания меди // XVI Международная конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009». Москва. 14-17 апреля 2009. Диск с материалами докладов.
14. Тананаев П.Н., Дорофеев С.Г., Васильев Р.Б., Кузнецова Т.А. Получение квантовых точек Cd(Cu)Se разной формы при легировании медью // Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009. Екатеринбург. 20-24 апреля 2009. Тезисы докладов. С. 692-693.
15. Tananaev P.N., Dorofeev S.G., Vasiliev R.B., Kuznetsova T.A. Growth of spherical and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals doped with Cu // 1<sup>st</sup> Nano Today Conference. Singapore. 2-5 August 2009. Poster Abstracts. P3-6.
16. Дорофеев С.Г., Лебедев А.И., Случинская И.А., Тананаев П.Н., Ерко А. Локальное окружение и зарядовое состояние атомов меди в легированных квантовых точках CdSe и CdSe/CdS // Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии VII национальная конференция (РСНЭ-НБИК – 2009). Москва. 16-21 ноября 2009. Сборник тезисов. С. 73.

---

Автор выражает искреннюю благодарность за интересную тему исследования, ценные замечания и наставления, многолетнюю поддержку своим руководителям и научным консультантам – доц. Кузнецовой Т.А., снс Дорофееву С.Г., а также доц. Васильеву Р.Б. Автор благодарит ст.преп. Знаменкова К.О., асс. Винокурова А.А. и асп. Дирина Д.Н. за помощь и обсуждение работы в ходе ее выполнения, а также Лебедева А.И., Случинскую И.А., Абрамчука С.С., Григорьева Д.В., Козловского В.Ф., Гаршева А.В., Радцига В.А., Рябову Л.И., Добровольского А.А., Савилова С.В., Черкасова Н.Б., Елисеева А.А., Бобылева А.П., Целикова Г.И. за помощь в проведении физико-химических исследований. Отдельную благодарность автор выражает проф. Лебедеву А.И. и внс Баранову А.Н. за плодотворное обсуждение результатов работы. Автор признателен всему коллективу лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов во главе с проф. Гаськовым А.М., своим учителям и сотрудникам кафедры, а также всем людям, способствовавшим выполнению работы.