

06

## Многомасштабное структурирование квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в центрифугированных и ленгмюровских пленках

© А.П. Кузьменко,<sup>1</sup> Е.А. Новиков,<sup>1</sup> М.А. Пугачевский,<sup>1</sup> В.В. Родионов,<sup>1</sup> В.Г. Заводинский,<sup>1</sup> О.А. Горкуша,<sup>2</sup> А.В. Сюй,<sup>3</sup> Д.П. Аникин,<sup>4</sup> С.В. Дежуров<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Юго-Западный государственный университет, 305040 Курск, Россия

<sup>2</sup> Институт прикладной математики ДВО РАН, 680038 Хабаровск, Россия

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт, 117303 Москва, Россия

<sup>4</sup> РУСИД, 352900 Армавир, Россия

<sup>5</sup> Научно-технологический испытательный центр „Нанотех-Дубна“, 141980 Дубна, Московская обл., Россия  
e-mail: ark3527@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2023 г.

Принято к публикации 1 мая 2023 г.

Проведен сравнительный анализ особенностей многомасштабного структурирования ленгмюровских и центрифугированных пленок из стабилизированных ТОРО ( trioctylphosphine oxide) квантовых точек CdSe/CdS/ZnS с использованием методов оптической, зондовой и электронной микроскопии, включая микроскопию высокого разрешения и элементный энергодисперсионный анализ. Химическая структура изучена методами комбинационного (рамановского) рассеяния и ИК-фурье спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии. Показано, что построенные на явлениях самоорганизации ленгмюровские нанопленки характеризуются более высокой сплошностью и однородностью, в то время как в центрифугированных пленках формируют кластеры с размерами от десятков до сотен нанометров. Выполнены расчеты из первых принципов методом функционала электронной плотности для ядер  $Cd_nSe_n$ , которые свидетельствовали о доминировании гексагональной плотной упаковки.

**Ключевые слова:** микро- и наноструктурирование, пленки Ленгмюра-Блоджетт, центрифугированные пленки, квантовые точки, кластеризация.

DOI: 10.21883/JTF.2023.08.55975.225-22

### Введение

Идея создания тонких пленок из наноразмерных объектов типа квантовых точек (QDs) реализуется и получает развитие уже свыше двух десятилетий с ярко выраженной тенденцией ко все более широкому расширению сфер практического применения, например, в опто- и нанoeлектронике, сенсорике [1–5]. В значительной степени это простимулировано проявлением квантово-размерных эффектов в QDs [6,7], что обусловлено их физической природой. В QDs включаются механизмы дискретизации энергетических уровней, формируются электрон-дырочные пары типа экситонов Бора с возможностями, в частности, высокого быстродействия (при безызлучательной релаксации электрона до  $\sim 10^{-12}$  s), повышения до трех порядков „времени жизни“ ловушечной люминесценции. Развитие технологических основ нанонженеринга расширило возможности управления электронным транспортом как в одиночных, так и многокомпонентных по составу и структуре QDs, что позво-

лило решать задачи по созданию оптоэлектронных элементов с заданными спектральными характеристиками.

В этой связи резко возрастают требования к устройствам и их компонентам, изготавливаемым с использованием QDs, а также соответствию качественных и количественных характеристик их структуры технологическим требованиям. Предметом настоящих исследований стало структурирование в нанопленочных образцах, формируемых методами центрифугирования (spin-coating — SC) и Ленгмюра-Блоджетт (Langmuir-Blodgett — LB) из стабилизированных барьерной оболочкой из триоктилфосфиноксида (ТОРО) полупроводниковых QDs CdSe/CdS/ZnS. Механизмы формирования и структурирования нанопленок этими методами основаны на процессах самосборки и самоорганизации [8–10].

### 1. Объект и методы исследования

Для формирования нанопленок использованы QDs со структурой „ядро–оболочка“ следующего химического состава: CdSe/CdS/ZnS (Научно-исследовательский ин-

ститут прикладной акустики, г. Дубна). Полупроводниковые QDs ( $A^{II}B^{VI}$ ), полученные методом высокотемпературного коллоидного синтеза, структурно состояли из ядра — CdSe диаметром порядка 4 nm и двух оболочек CdS и ZnS общей толщиной 2.5 nm. Стабилизирующая барьерная оболочка была выполнена из ТОРО —  $C_{24}H_{51}OP$  в отличие от [11], где для этой цели были использованы соединения аминов. Жидкофазная коллоидная система (colloid system — CS) с массовой концентрацией QDs 5% создавалась на ксилоле —  $(CH_3)_2C_6H_4$ . По данным сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) [12] толщина барьерной оболочки из ТОРО — 0.7 nm.

Во всех исследованиях в качестве подложек выступали пластины монокристаллического кремния (100), поверхности которых были подвергнуты плазменной очистке при низком давлении.

Формирование монослойной нанопленки (monolayer nanofilm — MNF) на водной субфазе (дионизированная вода) на подложке из кремния методом LB осуществлялось на установке KSV Nima 2002, дооснащенной пассивной и активной виброзащитой. По кинетическим зависимостям изотерм сжатия —  $\pi(A) = \sigma_0 - \sigma$  ( $\pi$  — поверхностное давление,  $A$  — площадь монослоя,  $\sigma_0$  и  $\sigma$  — поверхностные натяжения субфазы и монослоя) определялись управляющие параметры и режимы формирования наиболее сплошных MNF. Процесс формирования MNF контролировался в режиме *in situ* с помощью микроскопа Брюстера (Brewster angle microscopy — BAM). Варьировались концентрация, скорость движения барьеров, подъема подложки и температура. Изменениями указанных параметров коэффициент переноса [8]  $k_{tr} = (S' - S'')/S_{sub}$  был доведен до  $1 \pm 0.2$ . Здесь  $S'$  и  $S''$  — площади монослоя Ленгмюра в начале и в конце однократного переноса,  $S_{sub}$  — площадь подложки.

Развитие метода центрифугирования позволило формировать эпитаксиальные нанопленочные структуры из CS с разными функциональными свойствами, в частности, пьезоэлектрическими [13]. Ранее [14] на примере QDs из CdS, стабилизированных желатиновой оболочкой, методом центрифугирования были установлены особенности формирования нанопленочных структур методом SC. Центрифугирование нанопленки из CdSe/CdS/ZnS осуществлялось на центрифуге (MiniSpin, „Eppendorf“). Капля CS объемом  $0.5 \mu l$  наносилась на подложку, которая закреплялась в микропробирке строго перпендикулярно к оси вращения с радиусом  $\sim 40$  mm. Из серии экспериментов установлено, что наиболее сплошная и гомогенная нанопленка формировалась при центрифугировании с частотой 4000 rpm в течение 10 min. Для контроля качества MNF использовался конфокальный микроскоп, получаемые растровые изображения анализировались по оригинальной методике [14].

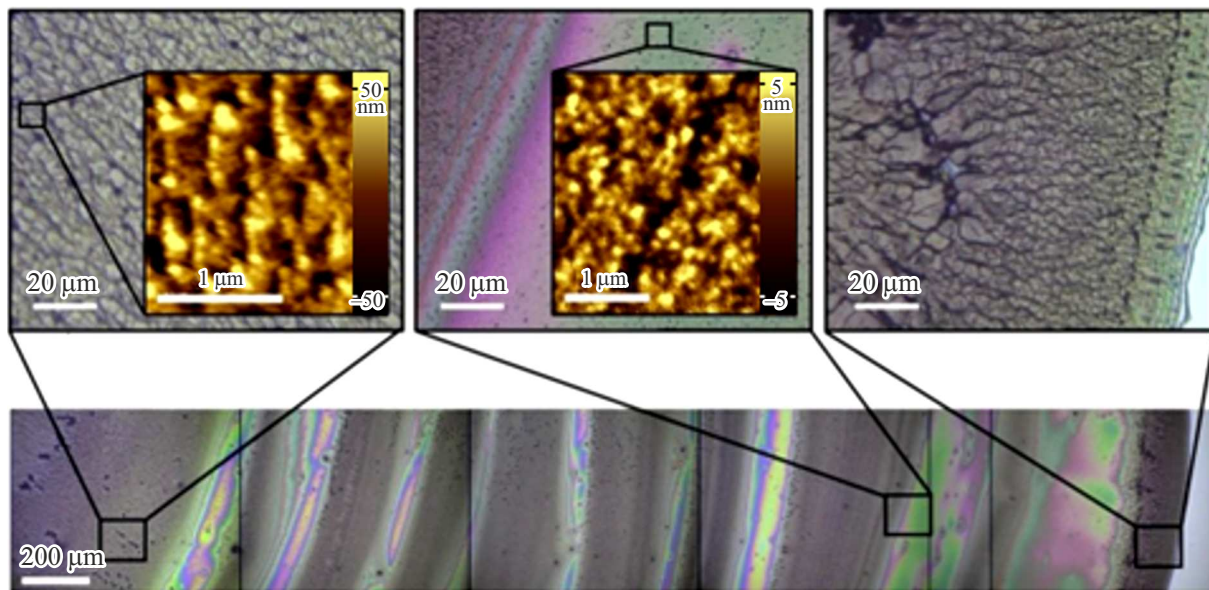
Многомасштабное структурирование в получаемых методами SC и LB MNF нанопленочных образцах изучены методами микроскопии: конфокальной (confocal

microscopy — CM, AIST-NT OmegaScore, макро- и микроскопический уровни — от сотен до десятков  $\mu m$ ), атомно-силовой (atomic force microscopy — AFM, AIST-NT SmartSPM 1000, пространственное разрешение по Z-координате — 30 pm), просвечивающей электронной (transmission electron microscopy — TEM, JEOL JEM-2100, ускоряющее напряжение — 200 kV, пространственное разрешение —  $1.9 \text{ \AA}$ , диапазон увеличений — от  $\times 50$  до  $\times 1500000$ , с опцией высокого разрешения (high resolution) — HR TEM), сканирующей электронной (scanning electron microscopy — SEM, JEOL JSM-6610LV, ускоряющее напряжение — до 30 kV, пространственное разрешение — 3 nm, диапазон увеличений — от  $\times 30$  до  $\times 300000$ ); энергодисперсионного анализа (energy-dispersive X-ray spectroscopy — EDX) с помощью приставки Oxford Instruments X-Max (точность — 0.1%); рентгеновской дифрактометрии (X-ray diffraction — XRD, GBC EMMA, мощность излучения — 2.2 kW, размер пятна — 12 mm, минимальный шаг гониометра —  $0.02^\circ$ , радиус гониометра — 180–250 mm, диапазон вращения — 30– $160^\circ$ ); комбинационного (рамановского) рассеяния света (Raman shift — RS, AIST-NT OmegaScore, длина волны излучения — 532 nm, мощность излучения — 50 mW, спектральное разрешение —  $0.8 \text{ cm}^{-1}$ , пространственное разрешение —  $0.5 \mu m$ ); ИК-фурье спектроскопии (Fourier-transform infrared spectroscopy — FTIR, Nicolet iS50, с измерениями в диапазоне — 50– $15000 \text{ cm}^{-1}$ , спектральное разрешение —  $0.125 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 2. Результаты и обсуждение

При анализе выявленных особенностей морфологии поверхности и кинетики формирования монослойных структур LB MNF [16], сформированных методом LB, были учтены описания протекающих процессов самосборки и самоорганизации [10,15] и выводы комбинаторной геометрии, согласно которым максимально плотной упаковке однотипных элементов типа изучаемых QDs должна соответствовать структура с гексагональной плотной упаковкой — hexagonal package (HP) [16]. Реализация такого сценария была проверена при структурировании MNF в процессе испарения капли  $V = 0.5 \mu l$  на подложке из Si.

Наиболее характерные особенности многомасштабного упорядоченного структурирования (multiscale ordered structuring — MOS) после испарения капли MNF с CS продемонстрированы выборкой CM и AFM изображений вдоль направления „центр–край“ (радиус 2.5 mm), представленном на рис. 1. Общий вид изображения испарившейся капли обладал радиально-осевой симметрией. В нем присутствовали области так называемых (по принятой терминологии, например, [8]) пиннинга — на краю; стагнации — в области с тонкопленочной структурой, обедненной QDs и заполненной прозрачными кристаллитами из ксилола и ТОРО; центра —



**Рис. 1.** Ряд типичных конфокальных и атомно-силовых изображений многомасштабного структурирования пленки в процессе свободного испарения капли из QDs CdSe/CdS/ZnS, стабилизированных TOPO.

с кластерными структурами. Фрагменты этих областей проиллюстрированы многомасштабным увеличением (от макро- до наноуровня). Отмечено возникновение концентрических полос с размерами от 10 до 200 μm (нижний ряд СМ изображений на рис. 1). В верхнем ряду на рис. 1 вынесены СМ изображения с увеличением до ×2830, получаемым с помощью оптического зума. Здесь же показаны кластерные структуры из QDs с размерами ~ 100 nm (AFM-изображения в верхнем ряду на рис. 1). В области стагнации наблюдалась типичная интерференционная картина на тонкой пленке.

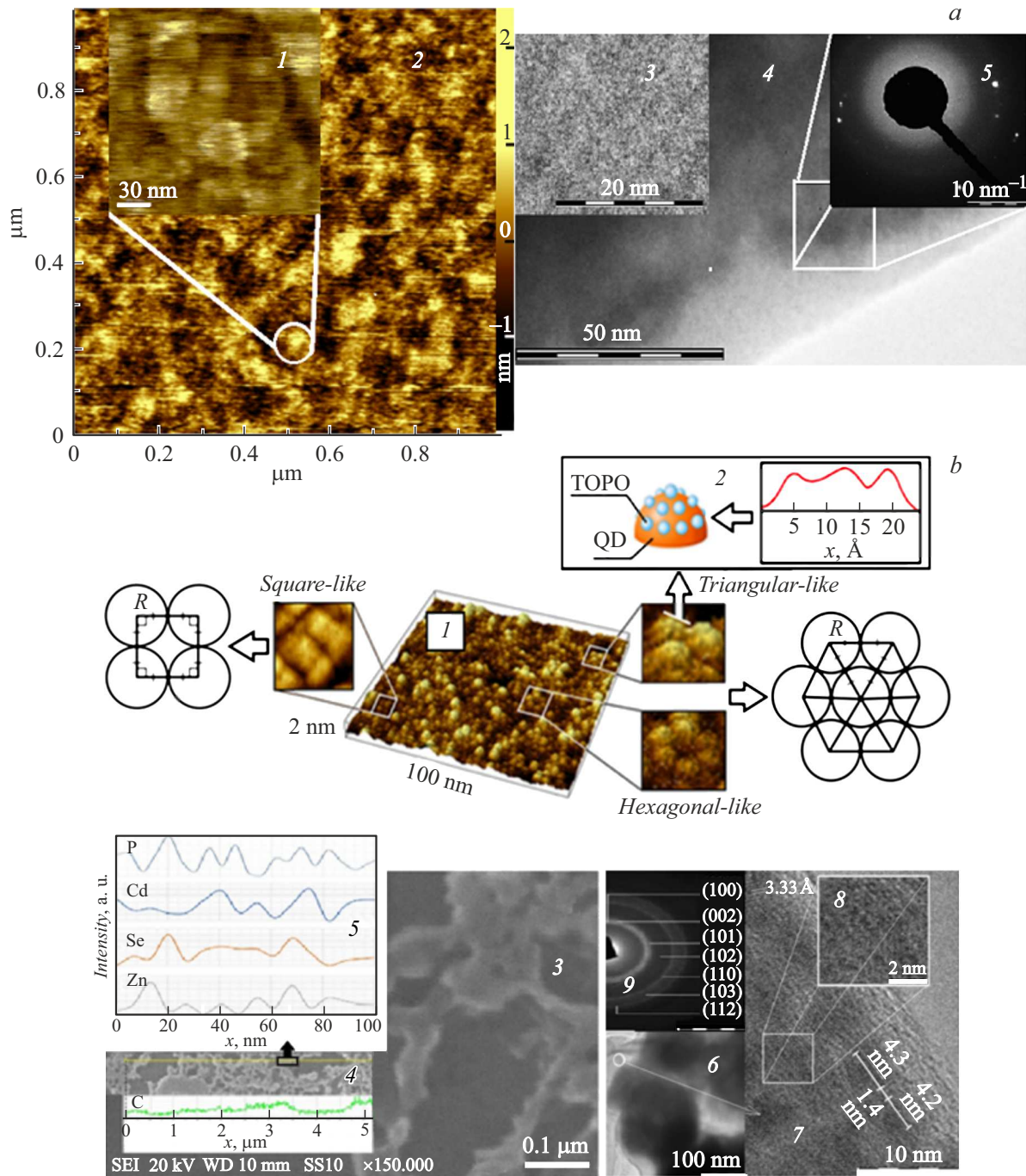
По результатам гранулометрического анализа распределения высот по AFM-изображениям, представленным на рис. 1, установлено отличие на порядок размеров составляющих структур. Так, структуры, образующие узлы, имели размеры  $d_{av n} \sim 100$  nm (левое AFM-изображение, рис. 1), тогда как размеры нанокластеров из QDs, заполняющих область стагнации (правое AFM-изображение, рис. 1) —  $d_{av st} \sim 10$  nm. Порядок следования цветов в интерференционной картине в СМ изображениях в области стагнации соответствует изменениям толщины клинообразной пленочной структуры из-за перераспределения по размерам нанокластеров из QDs. Это согласуется с выводами и описаниями, представленными в [8,17] при свободном испарении капли CS, а также после центрифугирования [14,15] или электрического воздействия на наноразмерные системы [18], которым свойственны процессы самосборки и самоорганизации.

На рис. 2 для сравнения обобщены наиболее характерные изображения AFM, TEM, включая HR TEM, SEM с EDX, иллюстрирующие особенности MOS при

формировании нанопленок из CS типа CdSe/CdS/ZnS на кремниевых подложках методами LB и SC.

На рис. 2, а со вставками 1–5 проиллюстрировано MOS-нанопленок, полученных методом SC. На вставках 1 и 2 показаны типичные AFM-изображения нанопленки с масштабами 150 × 150 nm и 1 × 1 μm соответственно, которые свидетельствовали о MOS-упорядочении на наноразмерном уровне. Латеральные размеры кластеров сферической формы — до 100 nm (вставка 1). Как можно видеть из более детального AFM-изображения (вставка 2), они представлены нанокластерами, латеральные размеры которых не превышали 30 nm, их высота совпала с размерами QDs, составляя порядка 4 nm [11]. Следует отметить, что ранее [14] по данным малоуглового рентгеновского рассеяния в распределении по латеральным размерам наночастиц в такой нанопленке были выявлены два максимума — около 5 и 20 nm. Хорошее согласование этих размеров с их величинами по AFM-изображениям может служить доводом в пользу локальных как многослойности, так и монослойности таких нанопленочных структур. Такой вывод дополнительно подкреплён вставками 3 и 4 с TEM-изображениями с разрешением 50 nm и их видом в режиме HR TEM с разрешением 20 nm соответственно. Более того, электронограмма (вставка 5) имела характерное аморфное гало и некоторые дифракционные рефлексы (от подложки), что также подтверждало данное предположение. Это находится в хорошем согласовании с результатами [13].

В упрощенном виде уравнение движения, представленное в [14], для каждой QD с массой  $m_i$  в некотором положении относительно оси вращения —  $r_i$  в прямоугольной системе координат ограничива-



**Рис. 2.** Микроскопические изображения многомасштабного упорядоченного структурирования MNF из QDs CdSe/CdS/ZnS, стабилизированных ТОРО методом: *a* — центрифугирования; *b* — LB. Все цифровые обозначения описаны в тексте.

ет действие сил в плоскости вращающейся подложки лишь вязким трением и центробежной силой:  $m_i d^2 r_i / dt^2 = 4\pi^2 v^2 m_i r_i - (\eta S_i / h) dr_i / dt$ . Здесь  $v$  — частота вращения центрифуги,  $\eta$  — динамическая вязкость раствора,  $S_i$  — площадь подложки под QD,  $h$  — положение частицы по высоте слоя в CS. Решением данного уравнения является выражение:  $r_i = r_{i0} \exp(-kt/h) \operatorname{ch}(2\pi vt)$ , в котором  $r_{i0}$  — начальное положение QD,  $k$  — размерная постоянная, опреде-

ляемая вязкостью и площадью поверхности частицы. Интерес представляет минимум высоты слоя CS, который, очевидно, ограничен диаметром частицы и фактически соответствует монослойному формированию нанопленок методом центрифугирования, когда в условиях взаимной компенсации сил трения и центробежной доминирующее действие на частицу оказывает сила адгезионного сцепления. В этих рассуждениях не было учтено ван-дер-ваальсово взаимодействие, за счет кото-



рого может происходить кластеризация с образованием реально наблюдаемого MOS (рис. 1, 2, а).

На рис. 2, б (со вставками 1–9) представлены данные микроскопических (AFM, SEM, TEM, HR TEM) и элементного анализов (SEM EDX) MOS в LB-пленках. Ранее [10] было показано, что фазовые переходы по изотерме  $\pi$  (А) при формировании LB-монослоя сопровождались трансформацией тетрагональной плотной упаковки в гексагональную, что согласовывалось с выводами, построенными на основе комбинаторной геометрии. На вставке 1 с AFM-изображением (в области с размерами  $100 \times 100$  nm) выделены фрагменты со структурами, изоморфными кубической, триклинной и гексагональной сингониям, которые образованы из нанокластеров (обозначение с соответствующими схематичными выносками: Triangular-like, Square-like, Hexagonal-like). Следует отметить, что такой подход был применен при анализе структурирования пленок из металлсодержащих органических соединений [16]. На изображении Triangular-like, являющемся выноской с основного AFM-изображения, отмечена линия, вдоль которой с помощью графического редактора Gimp был построен высотный профиль (вставка 2). Полученная таким образом длина отмеченной линии составила 25 Å, а профиль изменений интенсивности вдоль нее имел периодический характер с шагом 0.5 nm, что согласуется с толщиной оболочки (в одну молекулу ТОРО) по результатам STEM [12].

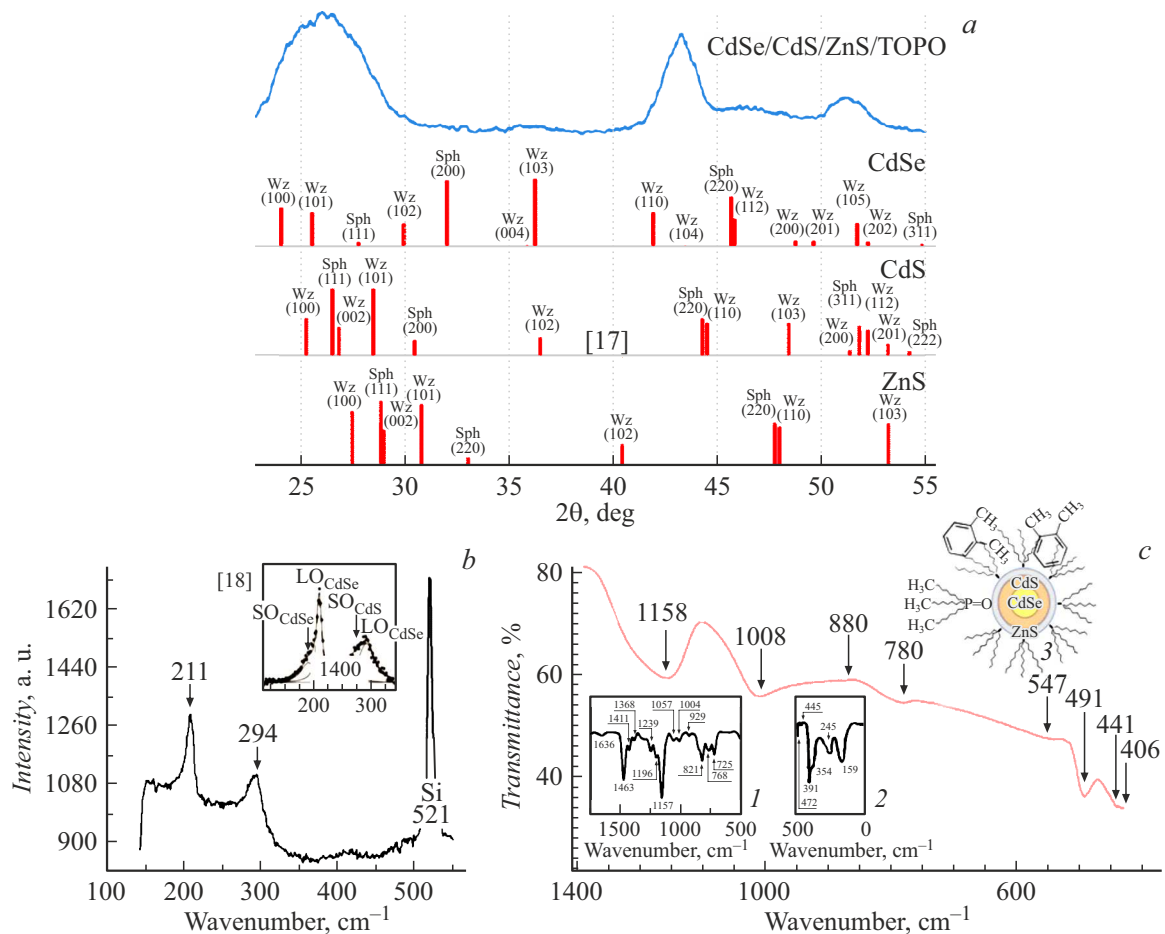
На вставке 3 рис. 2, б представлено SEM-изображение поверхности однослойной LB-нанопленки в специально выбранной области с явными нарушениями сплошности. Был проведен EDX-анализ на этом участке с длиной 5  $\mu$ m (вставка 4). Здесь же приведен профиль концентрационного распределения углерода в составе ТОРО —  $C_{24}H_{51}OP$ . На общем равномерном фоне концентрации С заметен ее рост почти в 2 раза в областях с нанопленкой. На участке длиной 100 nm в нанопленке, отмеченном на вставке 4, были получены концентрационные распределения элементов Zn, Se, Cd и P, составляющих QDs, которые оказались близкими к периодическим (вставка 5). Так, для изменений концентрации Р этот период составил 13 nm. По порядку величины он согласовывался с данными по сере в соединениях CdS и ZnS, полученными методом STEM [19].

По нашим данным, полученным с помощью TEM (вставки 6 и 7 на рис. 2, б), в LB-пленках (в отличие от центрифугированных пленок — вставка 5 на рис. 2, а) формирование MOS имело кристаллическое упорядочение (вставка 9), которое полностью соответствовало [20]. Обнаружен следующий ряд атомных плоскостей для вюрцита и сфалерита: (100), (002), (101), (102), (110), (103) и (112). На вставке 7 в режиме HR TEM выделены области с дифракцией электронов на решетках в двух соседних ядрах CdSe, имевших размер 4 nm, что полностью согласуется с паспортом производителя и результатами для QDs без ТОРО [11]. Как отмечалось выше, гидродинамический размер отдельной QD

с ТОРО [14], согласно измерениям с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS), составлял 5 nm, т.е. включал 2 полупроводниковые (CdS и ZnS) оболочки, но без учета вклада барьерной оболочки из-за малости атомных масс химических элементов в ее составе. В предположении отсутствия взаимного проникновения барьерных оболочек рядом расположенных QDs по ТЕМ-изображению (вставка 7) была определена толщина одной оболочки ТОРО — 0.7 nm, что в точности совпало с ее величиной в [12]. Здесь же показан характерный период решетки — 0.333 nm. Отмечено наложение нескольких кристаллических решеток из-за незначительных нарушений монослойности, что приводило к образованию дифракции, характерной для бинарных решеток, как это проиллюстрировано вставкой 8.

Результаты XRD-, RS- и FTIR-анализов образцов MNF, полученных методом LB, приведены на рис. 3. Кристаллическая структура, определенная методом XRD и представленная на рис. 3, а, была измерена в стандартной геометрии Брега-Брентано на линии  $CuK_{\alpha}$ . Дифрактограмма содержала три очень широких рефлекса с максимальной интенсивностью на углах  $2\theta = 25, 42$  и  $50^\circ$ . Столь существенное расширение рефлексов обусловлено как наложением линий для плоскостей (100), (110), (103), отвечающих кубической сингонии каждого из соединений — CdSe, CdS, ZnS, так и размерами наночастиц QDs в составе MNF и MOS, что также отмечалось в [25,26]. Для иллюстрации аддитивного вклада в результирующую дифрактограмму кристаллических структур вюрцита и сфалерита приведены характерные для них линии (с углами и интенсивностями) в соответствии с базой ISSD [21]. Этот вывод согласуется с результатами [5,12], где отмечено разделение вкладов от каждого из соединений в составе QDs с ростом толщины барьерной оболочки до значений, существенно превышающих 0.7 nm. Оцененная из формулы Дебая-Шеррера-Селихова область когерентного рассеяния составила 3.5 nm, т.е. согласовывалась с измеренными размерами QDs с помощью SAXS [10].

Химическая структура MNF, осажденной на подложке с эффектом поверхностного усиления (SERS), была изучена методом RS (рис. 3, б). Возбуждения в кремниевой подложке с SERS давали самую интенсивную линию —  $521\text{ cm}^{-1}$  и подтверждали достоверность полученного спектра. Для ядра CdSe спектр RS содержал характерные оптические моды: продольную ( $LO_{CdSe} = 211\text{ cm}^{-1}$  со второй гармоникой  $422\text{ cm}^{-1}$ ) и очень слабую поверхностную ( $SO_{CdSe} = 187\text{ cm}^{-1}$ ), согласуясь с [27,28]. Широкая полоса в окрестности  $294\text{ cm}^{-1}$  возникала за счет конфинмента на оптических фонах на ядре CdSe и в тонкой оболочке CdS —  $LOCdS$  и  $SOCdS$ , что согласовывалось с выводами [22]. При более детальном анализе спектров RS на QDs CdSe/CdS с оболочкой 3 nm (наша — 0.7 nm) [12] был отмечен рост интенсивности в несколько раз в области  $294\text{ cm}^{-1}$  за счет возбуждения  $LO_{CdS} = 294$  и  $SO_{CdS} = 267\text{ cm}^{-1}$ . Здесь же показано, что на границе „ядро–оболочка“ возникают соединения



**Рис. 3.** Структура нанопленок LB по данным анализ: рентгеноструктурного с линиями из базы ISSD [21] (a), рамановского (b) со вставкой из [22] и ИК-фурье (c). Приведены на вставках: 1 — для ТОПО из [23], 2 — для ксилола из [24], 3 — схематичное представление QDs с оболочкой ТОПО в коллоидной системе на основе ксилола.

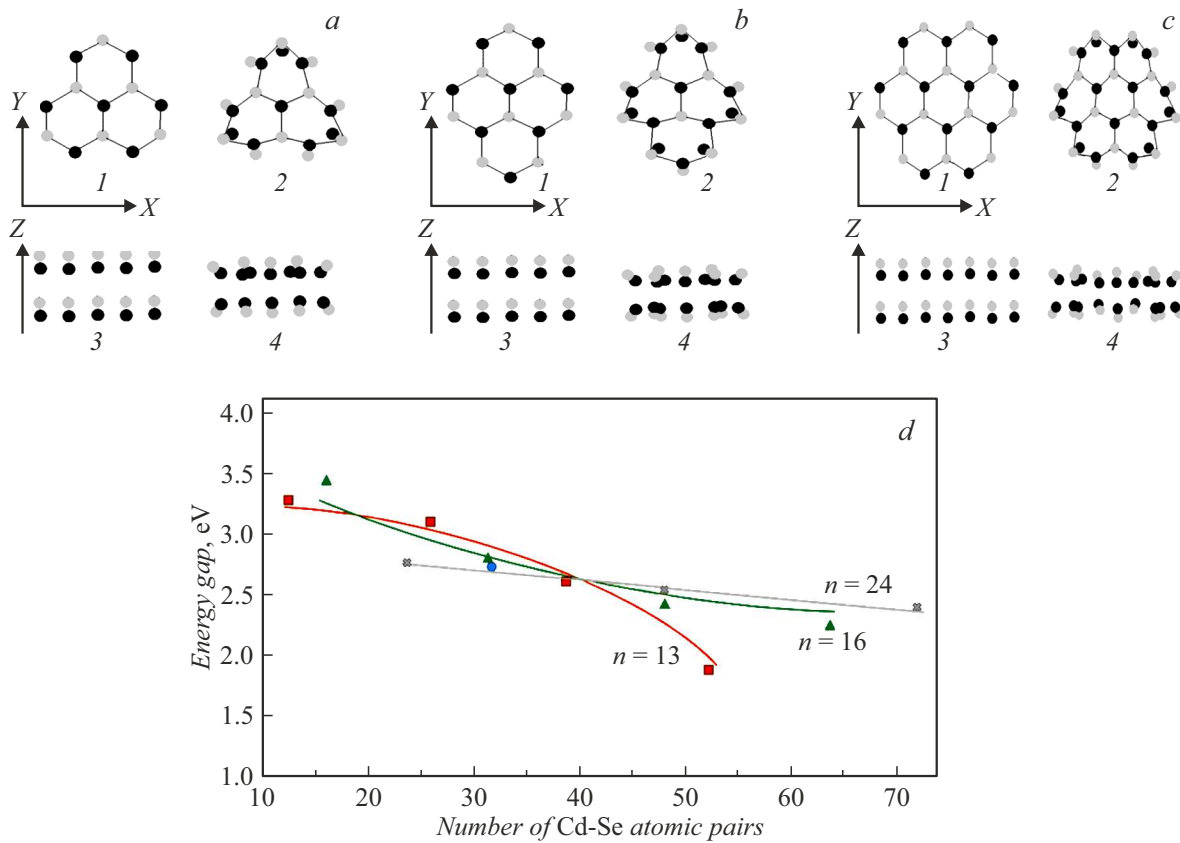
с линиями 199 и 284  $\text{cm}^{-1}$ . Логнормальный вид изменения интенсивности в этой области (рис. 3, b) обусловлен аддитивным вкладом тонких оболочек как CdS, так и ZnS, что согласуется с линиями  $\text{LO}_{\text{CdS}}$ : — 290 [28] и  $\text{LO}_{\text{ZnS}}$  — 310  $\text{cm}^{-1}$  [27].

Был изучен спектр FTIR коллоидной системы, включающий QDs CdSe/CdS/ZnS, со стабилизирующей оболочкой ТОПО, в растворе из ксилола в области менее 1400  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, c). В указанном диапазоне он представлен преимущественно деформационными колебаниями  $\nu(\text{P}-\text{C})$  от 1008 до 1158  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu(\text{P}=\text{O})$ : 780 и 880  $\text{cm}^{-1}$  согласно химической формуле  $\text{ТОПО}-\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{OP}$ . Линии 406, 441, 491, 547  $\text{cm}^{-1}$  соответствовали примесным включениям ксилола —  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ . Эти выводы подтверждаются спектром FTIR для барьерной оболочки ТОПО [23]. Здесь же на вставке 2, приведен фрагмент спектра FTIR для орто-ксилола из [24]. На вставке 3 исходная оболочка ТОПО дополнена включениями сорбированного ксилола, который удерживается за счет гидрофобного взаимодействия с октильными радикалами в составе ТОПО. Не

исключено, что присутствие этих включений вызывало нарушения сплошности LB пленок (рис. 2).

Общность кристаллических структур всех входящих в QDs соединений CdSe, CdS, ZnS позволяет провести модельные расчеты для двух наиболее характерных устойчивых структур: гексагональной „вюрцита“ (*w*-CdSe) и кубической „сфалерита“ (*s*-CdSe). На примере *w*-CdSe в соответствии с теорией функционала плотности [29] в программном пакете FHI96md [30] на основе псевдопотенциалов из пакета FHI98pp [31] были проведены тестовые расчеты. На рис. 4, a–c схематично изображены исходные и конечные структуры, возникающие под действием объемного сжатия. Влияние сжатия на частицы CdSe ранее подтверждено данными XRD [32] и изменениями в спектре RS [28], когда было обнаружено формирование сплавов  $\text{CdS}_{\text{al}}$ ,  $\text{CdSe}_{\text{al}}$  +  $\text{CdS}_{\text{al}}$ , и  $\text{CdSe}_{\text{al}}$ . В наших условиях оно может быть обусловлено влиянием на ядро CdSe как двух полупроводниковых оболочек из CdS, ZnS, так и ТОПО с ксилолом, особенно после их высыхания.

Согласно рис. 4, a–c, расчеты проводились для трех типов изменений *n* от начального состояния с соот-



**Рис. 4.** Исходная постановка (a–c) и результаты моделирования (d): „вюрцитные“ структуры (вид „сверху“ — в плоскости XY — 1, 2; вид „сбоку“ — вдоль оси Z — 3, 4 частиц  $Cd_nSe_n$  (черные круги — Cd, серые — Se) для: a —  $n = 13 - Cd_{13}Se_{13}$ , b —  $n = 16 - Cd_{16}Se_{16}$ , c —  $n = 24 - Cd_{24}Se_{24}$ . 1, 3 — стартовые конфигурации, 2, 4 — после релаксации; изменения  $E_b(n)$  — d.

ветствующим числом атомов Cd и Se ( $n = 13, 16$  и  $24$ ) для гексагональной структуры Cd и Se (колонки с нечетными номерами — 1 и 3 и колонки с четными номерами — 2 и 4) с кратным увеличением их числа по арифметической прогрессии  $n = n(k + 1)$ , где  $k = 0, 1, 2, 3$ . На рисунке отражены все характерные перемещения внешних атомов Cd между слоями Se с уменьшением межатомных расстояний, что согласуется с результатами XRD [32] и RS [28] для наночастиц CdSe.

На рис. 4, d показаны расчетные значения ширины запрещенной зоны  $E_g(n)$  для трех модификаций структуры в CdSe при кратном увеличении числа образующих атомов Cd и Se. С ростом размера частиц от 0.5 до 1.2 nm отмечено уменьшение расчетных  $E_g$  от 3.3 до 2.2 eV. При экстраполяции количества пар Cd–Se до 130 частиц они увеличивались по размеру до 2 nm и приобретали преобладающую структуру типа „вюрцита“ —  $w$ -CdSe.

Наличие в AFM-изображении (рис. 2, b) структур типа Triangular-like, Square-like и Hexagonal-like на соответствующих выносках подтверждает данный вывод. Удельная площадь на поверхности MNF каждой QD —  $A$ , определяемая по изотерме  $\pi(A)$ , складывалась из ее собственной площади и двух прилегающих к ней гипоциклоидальных щелей Triangular-like. Для упаков-

ки НР эта величина составила  $A_6 = 2R^2(3)^{1/2}$ . Тогда как в тетрагональной упаковке (tetragonal package — TP) ее величина равна  $A_4 = 4R^2$ . Таким образом,  $A_6$  меньше (что энергетически более выгодно), чем  $A_4$ . При осаждении пленок из QD методом LB переход из „жидкофазного“ состояния MNF с TP-упорядочением (по мере приближения к коллапсу на изотерме  $\pi(A)$ ) к „твердофазному“ состоянию, сопровождается гексагональноподобным — из  $w$ -CdSe.

Рамановские сдвиги (рис. 3, b), частичное аморфное гало в кристаллической структуре QDs (рис. 2, b, вставка 9), периодичность в распределениях P, Cd, Se, Zn (рис. 2, b, вставка 5), так же, как размеры QD по данным HR TEM (не менее 4 nm, рис. 2, b, вставка 7) подтверждали справедливость расчетов значений  $E_b(n)$  именно для структуры вюрцита (рис. 4, d), что согласуется с выводами о минимальности энергии для кристаллов  $w$ -CdSe — фазовый переход первого рода „жидкость–твердое“ и их НР-упорядочением.

## Заключение

Проведен сравнительный анализ многомасштабно-го структурирования нанопленок из квантовых точек

CdSe/CdS/ZnS, стабилизированных ТОРО, в коллоидной системе раствора ксилола, формируемых методами центрифугирования и ЛВ. Показано, что при объединяющих оба метода явлениях самосборки и самоорганизации нанопленки, нанесенные ленгмюровским методом, имеют более высокие сплошность и планарную однородность распределения квантовых точек по поверхности подложки.

Установлено, что монослойность формирования нанопленок из квантовых точек методом центрифугирования достигается лишь в узко локализованных областях в условиях взаимной компенсации сил трения и центробежной, когда доминирующим становится действие силы адгезионного сцепления. Формируемые структуры характеризуются аморфностью и представлены кластерами с размерами от десятков до сотен нанометров, в основе механизма их многомасштабного структурирования лежат явления самоорганизации.

Показано, что формирование ленгмюровских нанопленок подчиняется логике комбинаторной геометрии с выраженной тенденцией упорядочения в виде наиболее плотной гексагональной упаковки нанокластеров из квантовых точек с преимущественно вюрцитной структурой на подложке. Этот вывод подтверждается модельными расчетами, выполненными на основании теории функционала плотности на примере соединения  $Cd_nSe_n$ , составляющем ядро квантовых точек, для которого при количестве атомных пар Cd–Se, равном 130, экстраполяция расчетной величины энергии  $E_g$  отвечает размеру 2 nm, что согласуется с полученными эмпирическими данными.

## Благодарности

Авторы благодарят сотрудников Научно-исследовательского института прикладной акустики (г. Дубна) Д.В. Крыльского за предоставленный образец квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, стабилизированных ТОРО.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (г/з 2020 № 0851-2020-0035) в рамках реализации программы стратегического академического лидерства „Приоритет-2030“ (Соглашение № 075-15-2021-1213).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C.J. Murphy, J.L. Coffey. *Appl. Spectrosc.*, **56**, 16A (2002).
- [2] H. Kudilatt, B. Hou, M.E. Welland. *Part. & Part. Syst. Charact.*, **37**, 2000192 (2020). DOI: 10.1002/ppsc.202000192

- [3] K. Khan, A.K. Tareen, M. Aslam, R. Wang, Y. Zhang, A. Mahmood, Z. Ouyang, H. Zhang, Z. Guo. *J. Mater. Chem.*, **8**, 387 (2020). DOI: 10.1039/C9TC04187G
- [4] R. Ma, Z. Tian, Y. Hu, Y. Huang, J. Lu. *Langmuir*, **34**, 11354 (2018). DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02232
- [5] K.-P. Chang, Y.-C. Yeh, C.-J. Wu, C.-C. Yen, D.-S. Wu. *Nanomaterials*, **12**, 909 (2022). DOI: 10.3390/nano12060909
- [6] С.А. Сергеев, М.В. Гавриков, Н.Д. Жуков. *Письма в ЖТФ*, **48**, 32 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.09.52448.19115
- [7] E. Petryayeva, W.R. Algar, I.L. Medintz. *Appl. Spectrosc.*, **67**, 215 (2013). DOI: 10.1366/12-06948
- [8] L.V. Andreeva, A.V. Koshkin, P.V. Lebedev-Stepanov, A.N. Petrov, M.V. Alfimov. *Coll. Surf., A: Physicochem., Eng. Aspects*, **300**, 300 (2007). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.02.001
- [9] B. Martín-García, M.M. Velazquez. *Langmuir*, **30**, 509 (2014). DOI: 10.1021/la404834b
- [10] А.П. Кузьменко, Е.А. Новиков, В.В. Родионов, А.В. Кузько, Д.П. Аникин, Д.В. Крыльский. *Известия ЮЗГУ. Серия: Техника и технологии*, **2**, 86 (2021).
- [11] А.Г. Витухновский, А.А. Ващенко, Д.Н. Бычковский, Д.Н. Дирин, П.Н. Тананаев, М.С. Вакштейн, Д.А. Коржонов. *ФТП*, **47**, 1591 (2013).
- [12] J. Xu, X. Ji, K.M. Gattas-Asfura, C. Wang, R.M. Leblanc. *Coll. Surf., A: Physicochem., Eng. Aspects*, **284**, 35 (2006). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.11.046
- [13] M.V. Kelso, N.K. Mahenderkar, Q. Chen, J.Z. Tubbesing, J.A. Switzer. *Science*, **364**, 6436 (2019). DOI: 10.1126/science.aaw6184
- [14] А.П. Кузьменко, Е.А. Новиков, М.А. Пугачевский, В.М. Емельянов, О.И. Шутяева. *Известия ЮЗГУ. Серия: Техника и технологии*, **3**, 88 (2019).
- [15] K.A. Svit, K.S. Zhuravlev. *Semiconductors*, **53**, 1540 (2019). DOI: 0.1134/S1063782619110198
- [16] P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman. *Langmuir*, **14**, 2627 (1998). DOI: 10.1021/la971117c
- [17] А.П. Кузьменко, Ч.Н. Аунг, В.В. Родионов. *ЖТФ*, **6**, 118 (2015).
- [18] А.П. Кузьменко, Тет Пью Наинг, А.Е. Кузько, Мью Мин Тан. *ЖТФ*, **90** (2), 268 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.02.48821.2009 [А.П. Кузьменко, Т.Р. Наинг, А.Е. Кузько, М.М. Тан. *Tech. Phys.*, **65** (2), 254 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220020127]
- [19] P. Adel, A. Wolf, T. Kodanek, D. Dorfs. *Chem. Mater.*, **26**, 3121 (2014). DOI: 10.1021/cm500431m
- [20] J. van Embden, J. Jasieniak, P. Mulvaney. *ASC*, **131**, 14299 (2009). DOI: 10.1021/ja9030209
- [21] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 2–549, Card 19–191
- [22] L.B. Hai, N.X. Nghia, P.T. Nga, V.D. Chinh, N.T.T. Trang, V.T.H. Hanh. *J. Exp. Nano.*, **4**, 277 (2009). DOI: 10.1080/17458080802178619
- [23] R. Liu, Y. Geng, Z. Tian, N. Wang, M. Wang, G. Zhang, Y. Yang. *Hydrometallurgy*, **199**, 105521 (2021). DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105521
- [24] T. Prabhua, S. Periandy, S. Ramalingama. *Spectrochim. Acta Part A*, **79**, 948 (2011). DOI: 10.1016/j.saa.2011.04.001
- [25] X. Wang, W. Li, K. Sun. *J. Mater. Chem.*, **21** (24), 8558 (2011). DOI: 10.1039/c1jm00061f
- [26] R.K. Ratnesh, M.S. Mehata. *Opt. Mater.*, **64**, 250 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.11.043



- [27] D.K. Gupta, M. Verma, K.B. Sharma, N.S. Saxena. *Indian J. Pure & App. Phys.*, **55**, 113 (2017). DOI: 10.56042/ijpap.v55i2.14671
- [28] M.V. Dzhagan, M.Ya. Valakh, A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, R.T.D. Zahn, E. Cassette, Th. Pons, B. Dubertret. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18225 (2013). DOI: 10.1021/jp4046808
- [29] W. Kohn, J.L. Sham. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [30] M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. *Comp. Phys. Comm.*, **107**, 187 (1997).
- [31] M. Fuchs, M. Scheffler, *Comp. Phys. Comm.*, **119**, 67 (1999). DOI: 10.1016/S0010-4655(98)00201-X
- [32] S. Neeleshwar, C.L. Chen, C.B. Tsai, Y.Y. Chen, C.C. Chen, S.G. Shyu, M.S. Seehra. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **71**, 201307 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.201307