

ОПТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАДМАЛИХ КОЛОЇДНИХ НАНОЧАСТИНОК НАПІВПРОВІДНИКІВ A₂B₆ ТА ГЕТЕРОЧАСТИНОК НА ЇХ ОСНОВІ

М.Я. ВАЛАХ,¹ В.М. ДЖАГАН,¹ О.Є. РАЄВСЬКА,² С.Я. КУЧМІЙ²

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: dzhagan@isp.kiev.ua)

²Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ
(Просп. Науки, 31, Київ 03028)

УДК 535.343.2, 535.375.5,
621.315.59
©2011

Наночастинки (НЧ) напівпровідників A₂B₆ та НЧ типу ядро-оболонка, отримані методом колоїдного синтезу, досліджено методами спектроскопії оптичного поглинання, фотолюмінесценції та комбінаційного розсіяння світла (КРС). Розглянуто ефекти сильного просторового обмеження носіїв заряду та коливань ґратки в НЧ малого розміру (>3 нм). Встановлено вплив пасивуючої оболонки на ширину забороненої зони, спектр фотолюмінесценції та фононний спектр. Виявлено суттєві відмінності у коливному спектрі резонансного КРС надмалих (< 2 нм) НЧ, що пов'язується з сильним просторовим обмеженням коливних збуджень у цих НЧ та їх структурною перебудовою, зумовленою впливом поверхні.

1. Вступ

Протягом останнього десятиліття наночастинки напівпровідників A₂B₆ стали об'єктом особливої уваги дослідників завдяки їх унікальним властивостям, що є функцією розміру НЧ, і які вже знаходять численні застосування [1–15]. Було розроблено низку методик отримання НЧ A₂B₆ різного розміру та морфології для отримання бажаних фізичних характеристик, особливо характеристик люмінесценції, спектральне положення якої ефективно варіюється у широкому діапазоні [1, 2, 6]. При цьому методи колоїдного синтезу є найбільш придатними для отримання НЧ хорошої оптичної якості та з малою дисперсією розмірів. НЧ халькогенідів кадмію та композитні НЧ типу ядро-оболонка на їх основі інтенсивно досліджуються у ролі фотокаталізаторів, як потенційне активне середовище для оптичних та оптоелектронних приладів, сонячних елементів, комірок пам'яті, як люмінесцентні мітки в біомедичних задачах та ін. [6–10, 16–18]. Тож інтерес в отриманні, характеристизації та ґрунтовних оптичних дослідженнях цих НЧ зумовлений як фундаментальним, так і прикладним аспектами.

У даній роботі повідомляється про результати оптичних досліджень НЧ A₂B₆, отриманих методами колоїдного синтезу у відносно м'яких умовах у водних розчинах та стабілізованих органічними полімерами (полівініловий спирт, желатина, поліетиленімін). Було використано спектроскопію оптичного поглинання, фотолюмінесценції (ФЛ) та комбінаційного розсіяння світла (КРС). Роботу подано у вигляді стислого огляду оригінальних результатів авторів, отриманих протягом кількох останніх років. Обговорюються такі проблеми: а) спектроскопічні свідчення розмірних ефектів в електронних та фононних спектрах, стабілізованих полімерами НЧ CdS та CdSe; б) ефекти пасивації НЧ оболонкою напівпровідника з більшою чи меншою шириною забороненої зони; в) особливості оптичних властивостей надмалих (діаметром $d < 2$ нм) НЧ, в яких наявне домінування поверхневих атомів.

2. Експеримент

НЧ, досліджені в даній роботі, було синтезовано у водних розчинах, з використанням полівінілового спирту, желатини чи поліетиленіміну у ролі стабілізатора. Синтез НЧ CdS та CdSe NPs відбувався в результаті реакції між CdCl₂ (або CdSO₄) та Na₂S (або Na₂SeSO₃). Детально процес синтезу описано в роботах [19, 20]. Методи пасивації поверхні описано, наприклад, у роботах [20, 21]. Для оптичних вимірювань виготовляли плівки з інкорпорованими НЧ шляхом випаровування розчинника з колоїдного розчину, осадженого на скляну пластину, що відбувалося при кімнатній температурі протягом кількох днів. Спектри оптичного поглинання плівок реєстрували на спектрометрі Specord 220 чи HP Agilent 8453. Спектри ФЛ та КРС записували за допомогою спектрометрів Dilor XY 800, ДФС-24 (ЛЮМО) чи Jobin Yvon

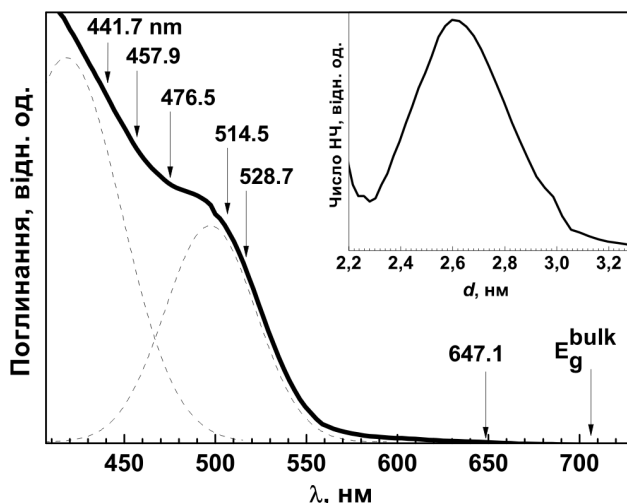


Рис. 1. Типовий спектр оптичного поглинання досліджених НЧ CdSe в желатиновій матриці. Пунктирними лініями показано положення перших двох максимумів. На вставці: дисперсія розмірів НЧ, отримана зі спектра поглинання на основі процедури, розробленої в роботі [22]

Т 64000. Спектри ФЛ збуджувалися випромінюванням He–Cd лазера з довжиною хвилі 441,7 нм. Всі спектри КРС неполяризовані та отримані в геометрії “на відбиття”, з використанням різних довжин хвиль Ar^+ та He–Cd лазерів. Розподільна здатність спектрів ФЛ та КРС становила не менше 1 нм та 3 см^{-1} відповідно.

3. Розмірні ефекти в оптичних спектрах НЧ CdS та CdSe у полімерних плівках

3.1. Оптичне поглинання та ФЛ

На рис. 1 наведено типовий спектр оптичного поглинання інкорпорованих в желатинову матрицю НЧ CdSe з середнім діаметром 2,6 нм. Значне зміщення краю поглинання НЧ відносно положення для об’ємного кристала CdSe свідчить про сильне просторове обмеження носіїв заряду в НЧ. Стрілками показано спектральне положення довжин хвиль лазерного випромінювання, що використовувалося для збудження спектрів резонансного КРС. Найнижча за енергією особливість у спектрі поглинання, близько 500 нм (схематично зображена пунктирним гаусовим контуром), відповідає найнижчому електронному переходу – $1S_e1S_{3/2}$ (НОМО–LUMO). Енергетичне положення максимуму цієї особливості дає можливість оцінити середній розмір \bar{d} та дисперсію Δd НЧ ансамблю (див. вставку на рис. 1), використовуючи рівняння, отри-

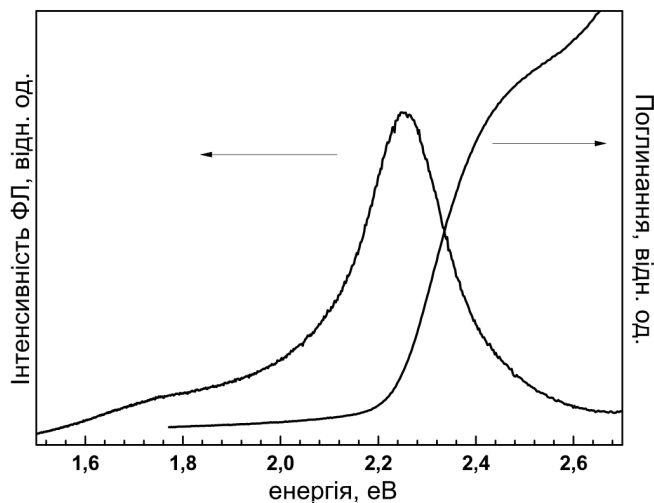


Рис. 2. Типові спектри оптичного поглинання та ФЛ стабілізованих желатиною НЧ CdSe

мані в роботі [22]: $n(r) \sim \frac{dA/dr}{(4/3)\pi r^3}$, де поглинання $A(r) \sim \int_r^\infty 4/3\pi r^3 n(r) dr$. При цьому модель роботи [22] була нами модифікована заміною розмірної залежності ширини забороненої зони $E_g(d)$ на основі наближення ефективної маси (НЕМ), на феноменологічну залежність [23], яка демонструє значно краще узгодження з експериментом у діапазоні малих d . Цю залежність у роботі [23] побудовано на основі детального дослідження великої кількості зразків методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та оптичного поглинання, і вона узгоджується з даними інших авторів, тоді як залежність на основі НЕМ [24] має суттєві розбіжності з експериментом для малих НЧ ($d < 3 \text{ нм}$) [23]. Інші моделі на основі НЕМ, зокрема моделі зі спеціальною формою потенціалу [25], також непереконаливі, оскільки вибір обмежуючого потенціалу носіїв в НЧ, що залежить від ширини забороненої зони матриці, не є достатньо обґрунтованим. Порівнюючи результати робіт [24] та [25] між собою та з експериментальними даними, можна бачити, що ефект обмежуючого потенціалу проявляється лише для НЧ, що менші за 3 нм.

У спектрах ФЛ НЧ CdSe (рис. 2) проявляється, принаймні, дві компоненти. Смуга крайової ФЛ з максимумом близько 2,25 eV найчастіше описується у межах моделі “темного екситона”, в якій беруть до уваги тонку структуру екситонних рівнів, зумовлену структурною анізотропією, а також електрон-діркову обмінну взаємодію [24]. Альтернативне пояснення, зокрема що стосується ширини смуги ФЛ, ґрунтується на взаємодії екситона з акустичними фононами [25]. Стоксів зсув, ΔS (різниця між енергією

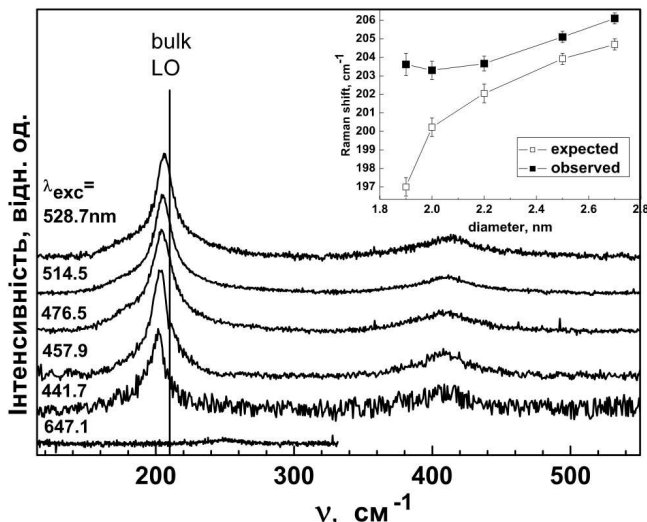


Рис. 3. Спектри резонансного КРС НЧ CdSe в області LO та 2LO фононних смуг при різних λ_{exc} , позначених на рис. 1 стрілками. Вертикальною лінією показано частотне положення LO-фонона в об'ємному кристалі CdSe. На вставці: положення максимуму LO смуги, отримане з експериментальних спектрів у порівнянні з передбаченням моделі просторового обмеження фонона (ПОФ) (див. [30])

першого максимуму у спектрі ФЛ і енергією максимуму крайової ФЛ) для досліджених НЧ CdSe, є досить великим – ~ 200 меВ. Згідно з моделлю [26] величина ΔS зростає зі зменшенням середнього розміру НЧ, а також зі збільшенням дисперсії НЧ за розмірами. Залежність $\Delta S(d)$ стрімко зростає при зменшенні розмірів НЧ, менших від 3 нм і, очевидно, може сягати значень близьких до 200 меВ для досліджених нами НЧ з середнім діаметром 2,8–2,9 нм та помітним розкидом за розмірами, що становить 15–20% [19, 20].

Друга, більш широка смуга, зміщена в низько енергетичний бік ($\sim 1,8$ еВ), пов'язана з рекомбінацією через поверхневі стани, зокрема вакансії аніона [14, 15, 27–29]. Слабка спектральна залежність цієї смуги від розміру НЧ, а також помітне її ослаблення після пасивації поверхні НЧ шаром іншого напівпровідника (що обговорюється в розділі 4) узгоджуються з віднесенням цієї смуги ФЛ до вакансій сірки на поверхні НЧ [6, 28].

3.2. Комбінаційне розсіяння світла

Нами було досліджено розмірні ефекти в спектрах КРС колоїдних НЧ CdS [21, 29] та CdSe [30] в різних полімерних матрицях. Оскільки НЧ складають лише незначну частку (близько 1%) розсіюючого об'єму зразка, то для отримання сигналу КРС достатньої

інтенсивності необхідно забезпечити резонансні умови збудження. Для даної довжини хвилі збуджуючого лазерного випромінювання, переріз розсіяння на одиницю просторового кута Ω_s та одиницю частоти ω_s для ансамблю НЧ з певним розкидом за розмірами визначається таким виразом [31]:

$$\left\langle \frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\Omega_s} \right\rangle = \int \frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\Omega_s}(R) F(R) dR, \quad (1)$$

де $F(R)$ – це функція розподілу розміру НЧ за їх радіусом R . Відповідно до функції $F(R)$, резонансні умови вибирають для домінування в спектрах КРС НЧ з радіусами $\{R_i\}$ [30]. Саме ці НЧ дають основний внесок у спектр КРС, вибираючи фононні моди з частотами ω_{n_p} ($n_p = 0, R_i$) (ці моди позначаються набором цілих чисел $p \equiv [n_p, l_p, m_p]$, де l_p та m_p пов'язані з властивостями симетрії та кутового моменту). Таким чином, утворюється асиметрична та уширена смуга КРС через внесок кількох оптичних коливних мод з різними квантовими числами n_p . Відносний внесок обмежених фононних та екситонних станів до перерізу розсіяння залежить від довжини хвилі збуджуючого випромінювання, сили осцилятора екситонного стану, та сили фрьоліховської електрон-фононної взаємодії. Зокрема, якщо збуджує або розсіяє випромінювання селективно вибирає НЧ меншого радіуса з даного ансамблю, фононна смуга буде більш асиметричною. Для даної фононної моди в НЧ радіуса R невизначеність частоти обчислюємо так [31]:

$$\frac{\delta\omega_{n_p}}{\omega_{n_p}} = \frac{(\beta_L \mu_n)^2}{(\omega_{LO} R)^2 - (\beta_L \mu_n)^2} \frac{\delta R}{R}, \quad (2)$$

де β_L – параметр, що характеризує дисперсію поздовжнього оптичного (LO) фонона в об'ємному кристалі, ω_{LO} – частота LO-фонона, μ_n – n -й нуль сферичної функції Бесселя j_1 та $\delta R \geq |R - R_i|$. Таким чином, більший внесок у спектр резонансного КРС будуть давати ті НЧ з ансамблю, для яких енергії екситонних переходів збігаються з енергією збуджуючого (вхідний резонанс) або розсіяного (вихідний резонанс) світла. Таким чином, для того щоб відслідкувати розмірну залежність частоти LO-фонона в НЧ, необхідно провести вимірювання спектрів КРС набором довжин хвиль збудження.

Нами було проведено такі дослідження залежності спектрів КРС від довжини хвилі збуджуючого випромінювання, λ_{exc} , для НЧ CdSe в желатиновій матриці (рис. 3) [30].

З рис. 3 легко бачити, що максимум LO-смуги для всіх λ_{exc} знаходиться на декілька cm^{-1} нижче значення, характерного для об'ємного CdSe (позначеного

вертикальною лінією). Це зміщення вказує на присутність ефекту ПОФ в даних НЧ [32–35]. Простий спосіб врахування впливу ПОФ на фононні спектри НЧ було запропоновано в роботі [34] на основі простої просторової кореляційної моделі, що й досі знаходить застосування з деякими модифікаціями [35]. Згодом були застосовані строга теорія континууму [36, 37] та мікроскопічні обчислення динаміки кристалічної ґратки, що розглядали дискретні обмежені оптичні коливні моди (вібріони). При цьому, домінуючий внесок до спектра КРС роблять моди з квантовими числами $l_p = 0$ і $l_p = 2$ та $n = 1$ і $n = 2$ [31]. Будь-яка модель ПОФ використовує дисперсійну залежність фононів в об'ємному матеріалі для передбачення фононних частот ν_{LO} в НЧ. Експериментальні дисперсійні криві, як правило, отримують з даних розсіяння нейтронів, але для CdSe вони відсутні внаслідок великого перерізу захоплення нейтронів у цьому матеріалі. Наявні лише розрахункові залежності. Цей факт, а також певна довільність у виборі функції, що описує обмежене коливання в моделі просторової кореляції фонона [34], є, напевно, серед основних причин розбіжності в залежності $\nu_{LO}(d)$, отриманій за цією моделлю та даними експерименту (рис. 3).

Як можна бачити з рис. 3, положення LO-піка для НЧ CdSe дещо залежить від λ_{exc} . Беручи до уваги дисперсію розмірів НЧ (15–20 %) в даних зразках та залежність частоти LO-фонона (ν_{LO}) від діаметра НЧ d , зумовленої ефектом ПОФ, можна зробити висновок, що змінюючи λ_{exc} , ми селективно збуджуємо НЧ різного діаметра [30].

Крім низькочастотного зсуву фононного піка, модель ПОФ передбачає уширення смуги при зменшенні розміру НЧ. Натомість ми спостерігали немонотонну зміну півширини основного піка, Γ_{LO} , зі зміною λ_{exc} . Ми припускаємо, що зміна Γ_{LO} є результатом взаємної компенсації ефектів ПОФ, структурного розупорядкування та ширини “резонансної” області діаметрів НЧ в ансамблі [36]. Ми розглядаємо розмірну селективність КРС за резонансних умов збудження, що однією з причин розбіжності експериментальних даних різних авторів щодо залежності ν_{LO} від розміру НЧ, як обговорювалося в нашій роботі [30]. Виходячи з вищесказаного, використання різними авторами неоднакових λ_{exc} для дослідження ансамблів НЧ з близькими параметрами може приводити до різних висновків щодо величини ПОФ та механічних напружень у НЧ. В протилежному випадку, коли за допомогою однієї і тієї ж λ_{exc} досліджуються ансамблі НЧ з різним середнім d , але їх профілі розподілу перекриваються, вибірковий характер розсіяння,

описаний вище, може привести до того, що в обох випадках спектри формуватимуться наночастинками з одним і тим самим розміром, “резонансним” для даної λ_{exc} , а отже, будуть збігатись для обох зразків [30].

Повернемося до залежності $\nu_{LO}(\lambda_{exc})$ на рис. 3. Зменшення ν_{LO} зі зміною λ_{exc} від 528,7 до 457,9 нм узгоджується з вибірковим збудженням НЧ меншого розміру коротшими λ_{exc} , оскільки менші НЧ мають більшу ширину забороненої зони внаслідок сильнішого просторового обмеження носіїв заряду та меншого ν_{LO} через негативну дисперсійну залежність LO-фонона в CdSe [30]. При збудженні найкоротшими довжинами хвиль (457,9 та 441,7 нм), залежність ν_{LO} не слідує тенденції, передбаченій моделлю ПОФ, яка дійсно спостерігається для більших λ_{exc} . Може бути розглянуто два можливих пояснення цього факту. По-перше, це механічні напруження в НЧ, що залежать від розміру НЧ (більші напруження у меншій НЧ), що спостерігається, зокрема, для НЧ у стеклах [38]. Ми дослідили можливий внесок желатинової матриці у напруженість НЧ, шляхом вимірювання спектрів КРС НЧ в колоїдних розчинах та в жорсткій полімерній матриці, і не виявили помітних відмінностей, які б перевищували похибку експерименту – ні для ν_{LO} , ні для Γ_{LO} . На основі цього було зроблено висновок про те, що у вбудовування НЧ в полімерну матрицю не вноситься додаткових напружень в НЧ.

Для всіх спектрів КРС, досліджених у даній роботі НЧ, характерним є низькочастотне плече (асиметрія) основного LO-піка, яке також спостерігається для широкого кола напівпровідникових НЧ та пов'язане з розсіянням на LO-фононах з хвильовим вектором, відмінним від нуля [34] та/або внеском поверхневих оптичних (SO) фононів [33]. Важливість поверхні для досліджуваних у даній роботі НЧ є очевидною, адже доля поверхневих атомів для НЧ розміром 3 нм сягає 50%. Теорія, що описує процес КРС на просторово обмежених оптичних коливаннях (вібронах) передбачає, що лише віброни з $l_p = 0$ та $n = 0$ можуть брати участь у процесі КРС [36, 37]. Однак такі фактори, як несферичність НЧ та перемішування підзон валентної зони можуть послаблювати це правило відбору і дозволяти розсіяння на вібронах з $n = 2$, включаючи так звані поверхневі моди [37]. Як видно з рис. 4, типовий спектр КРС в області фундаментального (LO) коливання та першого обертона (2LO) можуть з достатньою якістю бути описані двома лоренцевими профілями, що, очевидно, відповідають LO та SO мо-

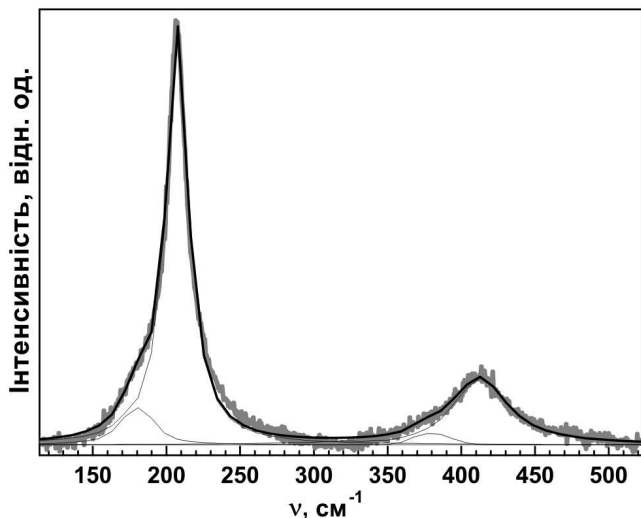


Рис. 4. Результат підгонки LO- та 2LO-смуг КРС двома лоренцевими контурами

дам, відповідно. Це узгоджується з даними інших робіт [33, 38]. Лише в окремих випадках, в низькотемпературних спектрах КРС на квазімонодисперсних зразках НЧ, додаткові, більш слабкі моди можуть бути виявлені, що зумовлені розсіянням на ТО-фононах та, можливо, деяких модах вищих порядків чи коливаннях, пов'язаних з поверхнею НЧ (наприклад, елементарного селену чи його оксиду) [39, 40].

У межах моделі діелектричного континууму для наносфери діаметром d , інкорпорованої в середовище з реальною, незалежною від частоти діелектричною константою ϵ_m , очікуються поверхневі моди з частотами $\omega_{SO,l}$, що розташовані у частотному діапазоні між ω_{TO} та ω_{LO} [33]:

$$\epsilon_\infty \left[1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega_{SO}^2} \right] = \frac{l+1}{l} \epsilon_m, \quad (3)$$

де $l = 1, 2, 3, \dots$. Інтенсивність цих мод спадає з відстанню від поверхні НЧ пропорційно до $1/r^{l-1}$ за винятком так званої фрьоліховської моди з $l = 1$, яка має сталу амплітуду по всьому об'єму наносфери [33]. Очевидно, що важливість внеску поверхневих фононів у спектр КРС зростає зі збільшенням доли поверхневих атомів. Через більшу півширину смуги поверхневий фонон, як правило, не проявляється у спектрах у вигляді окремого максимуму, а лише як низькочастотне плече чи асиметрія піка, що відповідає LO-фонону.

4. Дослідження НЧ типу ядро–оболонка

4.1. Оптичне поглинання та фотолюмінесценція

У напівпровідникових НЧ та інших нанорозмірних системах з числом поверхневих атомів співмірним з кількістю атомів у об'ємі, поверхня відіграє вирішальну роль у визначенні фізичних властивостей таких структур та їх застосуванні [1]. Оскільки поверхневі атоми відіграють роль дефектів, що захоплюють носії заряду і погіршують випромінювальні властивості НЧ, була розроблена велика кількість методик пасивації поверхні НЧ для зменшення її негативного ефекту [42]. Молекулярні ліганди не завжди можуть одночасно ефективно пасивувати катіонні і аніонні поверхневі стани [42]. Більш надійним способом пасивації є формування оболонки з більш широкогозонного напівпровідникового матеріалу (НЧ типу ядро–оболонка). Вони проявляють більшу стійкість, порівняно з пасивацією молекулярними лігандами, до процесів обробки НЧ, необхідних при інкорпоруванні НЧ в робочі структури [42]. У цьому випадку канали безвипромінювальної рекомбінації через поверхневі стани стають недоступними для носіїв, локалізованих в ядрі, тому НЧ типу ядро–оболонка виявляють більш високий квантовий вихід ФЛ та інші переваги [5, 20, 41, 42].

Значного прогресу досягнуто на сьогодні в синтезі НЧ, пасивованих оболонкою сульфиду чи іншого селеніду, зокрема CdS, ZnS, ZnSe [42]. У нашому випадку для формування оболонки розчин CdSO₄ чи Zn(NO₃)₂ додавався до стабілізованих желатиною колоїдних НЧ CdSe [20]. Колоїд піддавали інтенсивному перемішуванню протягом 5–10 хв, після чого додавали сульфід натрію у об'ємі, еквімолярному до кількості металу. Пасивацію проводили з різним відношенням об'єму оболонки до об'єму ядра, а також двома різними схемами пасивації, які відрізнялися тим, з яких іонів починалося формування оболонки – металу (“Cd(Zn)–тоді–S”) чи аніона (“S–тоді–Cd(Zn)”) [43–46].

У той час, як структура гомогенної НЧ може бути досліджена за допомогою високороздільної ПЕМ [1, 23], структура оболонки і, особливо, інтерфейсу ядро/оболонка проявляється в ПЕМ недостатньо чітко. Методом рентгенівської дифракції ідентифікуються оболонки ZnS лише достатньо великої товщини, оскільки фактор розсіяння для ZnS менший, ніж для CdSe. У той же час було продемонстровано потенціал резонансного КРС у дослідженні структури навіть моношарових гетеронаноструктур [47–49] і застосова-

но ці можливості до дослідження НЧ ядро-оболонка [43–46]. Основні отримані нами результати узагальнено нижче.

1. Пасивація НЧ оболонкою з більш широкогозонного напівпровідника приводить до зсуву їх спектрів оптичного поглинання та ФЛ у довгохвильовий бік. Зсув спостерігається для різних матеріалів ядра та оболонки і пояснюється частковим тунелюванням електронної хвильової функції в оболонку. Величина зсуву збільшується зі збільшенням товщини оболонки, а для оболонок однакової товщини є більшою для матеріалу оболонки з меншою шириною забороненої зони [20, 42].

2. Ефект оболонки на спектри ФЛ проявляється також у збільшенні інтенсивності прикрайової ФЛ – до 5 разів [20]. Цей ефект є чутливим до об'єму пасивуючої оболонки, і після перевищення певної критичної товщини оболонки інтенсивність ФЛ знижується внаслідок формування в ній дислокацій [42].

Ще одним важливим фактором є послідовність додавання іонів металу та сірки. Для одного і того самого об'єму реагентів, що складають оболонку (1:1) у випадку “Cd–тоді–S” більша інтенсивність ФЛ досягається, ніж для схеми (“S–тоді–Cd”) (рис. 5), тоді як зміщення поглинання та ФЛ приблизно однакове в обох випадках. З наших та інших результатів [41, 42] випливає, що існує певна оптимальна, по відношенню до випромінювальних властивостей, товщина оболонки, яка ще й залежить від конкретного способу формування ядра та оболонки. “Правильна” послідовність реагентів схоже є навіть більш важливою у випадку оболонки ZnS. Так, схема “Zn–тоді–S” дає збільшення інтенсивності ФЛ у 5 разів, тоді як для іншої схеми інтенсивність ФЛ навіть знижується, у 3 рази. Останній факт підтверджує існування оптимальної товщини оболонки для кожної схеми формування оболонки (послідовності додавання реагентів), як у випадку оболонки CdS.

3. У спектрах КРС НЧ пасивованих CdS спостерігається додаткова смуга 280 см^{-1} , порівняно зі спектрами вихідних НЧ CdSe (рис. 6). Оскільки частота LO фонуна в об'ємному CdS дорівнює 305 см^{-1} [51] і може знижуватися в тонких шарах та надгратках до $280\text{–}300\text{ см}^{-1}$ [51], виявлений новий пік у спектрах НЧ CdSe/CdS може бути віднесений до LO-фонуна в оболонці CdS. Помітний низькочастотний зсув відносно частоти в об'ємному кристалі може бути зумовлений ефектом ПОФ та механічними напруженнями розтягу. Оскільки зсув є досить значним, навряд чи можна пояснити його лише ефектом ПОФ, оскільки для тонких епітаксійних шарів CdS зсув через ПОФ

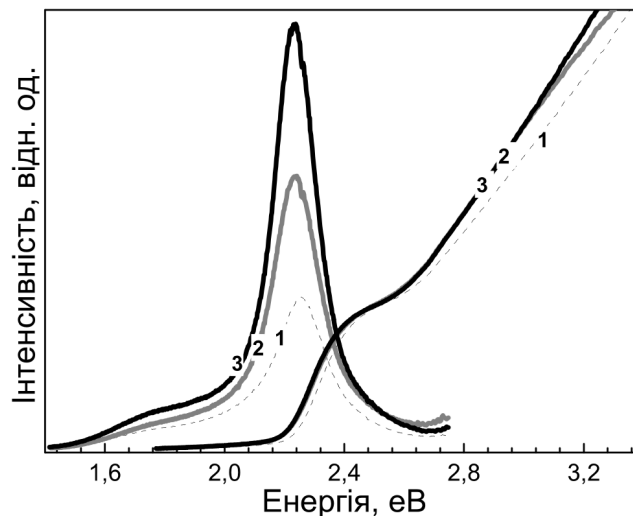


Рис. 5. Спектр оптичного поглинання та ФЛ НЧ CdSe (1) та CdSe/CdS пасивованих за схемою “Cd–тоді–S” (2) та “S–тоді–Cd” (3) з однаковим співвідношенням $[\text{CdSe}]:[\text{CdS}] = 1:1$ в обох випадках

не перевищує 5 см^{-1} [51]. Значне уширення смуги може бути як результатом ПОФ, так і неоднорідності товщини оболонки.

Спектр КРС зразка з більшою товщиною оболонки ($[\text{CdSe}]:[\text{CdS}] = 1:3$) відрізняється від спектра для $[\text{CdSe}]:[\text{CdS}] = 1:1$ (при однаковій схемі пасивації “S–тоді–Cd”) дещо більш високою частотою CdS-піка та більшою його інтенсивністю (рис. 6, а). Це може бути наслідком ослаблення фонного обмеження та збільшення ефективного об'єму розсіяння відповідно. У спектрах поглинання та ФЛ зразка $[\text{CdSe}]:[\text{CdS}] = 1:3$ також спостерігається більший червоний зсув порівняно з $[\text{CdSe}]:[\text{CdS}] = 1:1$, що очевидно пов'язано з більшою товщиною оболонки у НЧ $[\text{CdSe}]:[\text{CdS}] = 1:3$.

Слід відзначити також важливість резонансних умов при спостереженні смуги, пов'язаної з формуванням оболонки. Зокрема спостерігається зростання інтенсивності та півширини цієї смуги при збудженні більш короткою ехс (рис. 6, б), що може бути наслідком неоднорідності товщини оболонки в різних НЧ.

Більш інтригуючими є результати для НЧ CdSe пасивованих ZnS. Типовий спектр КРС таких структур наведено на рис. 7. Смуга КРС, зумовлена оболонкою, для НЧ CdSe/ZnS спостерігається практично на тій самій частоті, 280 см^{-1} , що і для CdS-фонуна в НЧ CdSe/CdS NPs. Цей факт видався нам досить незвичним. Дійсно, для тонкого шару ZnS, когерентно вирощеного на підкладці CdSe, розрахункове значення частоти LO-фонуна становить близько 300 см^{-1} . Низькочастотне зміщення на 50 см^{-1} відносно часто-

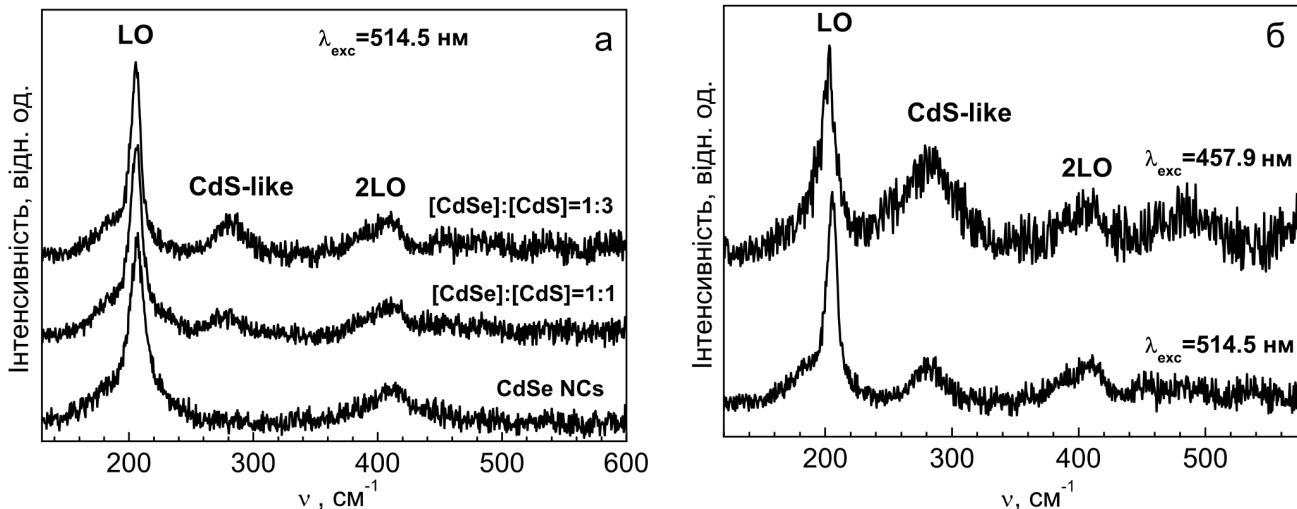


Рис. 6. Спектри резонансного КРС НЧ CdSe та CdSe/CdS з різною товщиною оболонки (“S-тоді-Cd”) (а); спектри КРС НЧ CdSe/CdS при збудженні різними довжинами хвиль (б)

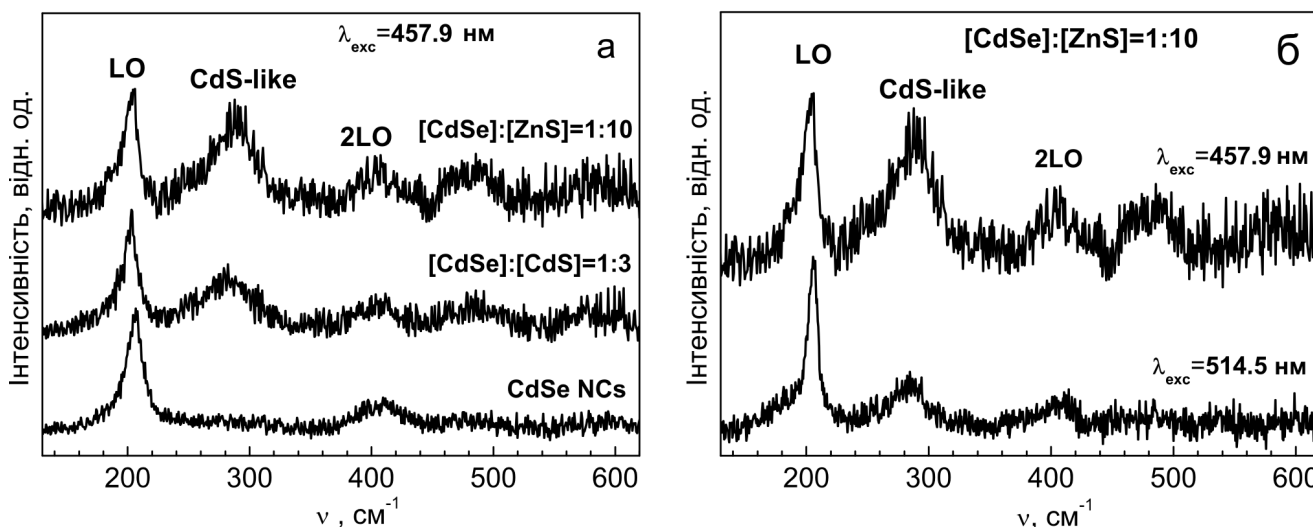


Рис. 7. Спектри резонансного КРС НЧ CdSe та CdSe/ZnS з різною товщиною оболонки (“S-тоді-Cd”) (а); спектри КРС НЧ CdSe/ZnS при збудженні різними довжинами хвиль (б)

ти об'ємного фонона зумовлене напруженнями розтягу через відмінність сталей ґратки CdSe та ZnS на 11%, а також через ефект ПОФ [51]. Однак у випадку сферичної НЧ пасивуючий шар ZnS має більше свободи для пружної релаксації, тому зумовлене пружною деформацією зміщення LO-фонона не може перевищувати наведене вище значення для планарного шару, а отже, значення частоти LO-фонона не може досягнути спостережуваного нами значення – 270 cm^{-1} . Таким чином, ми не можемо віднести смугу з частотою 270 cm^{-1} в наших спектрах до LO коливань ZnS оболонки. Імовірнішим є, на наш погляд, припусти-

ти, що ця смуга зумовлена коливаннями Cd-S в інтерфейсному шарі змішаного складу, в загальному випадку $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Se}_x\text{S}_{1-x}$, що утворюється в результаті компонентного перемішування (інтердифузії) у процесі формування оболонки.

5. Синтез та оптичні властивості надмалих НЧ CdS, CdSe та $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ NPs з білим спектром випромінювання

Напівпровідникові НЧ або квантові точки надмалих розмірів – діаметром меншим від 2 нм – стали остан-

нім часом об'єктом інтенсивних досліджень [6, 7]. Перш за все, інтерес до них зумовлений притаманним їм широким люмінесцентним спектром, що є перспективним для застосування у джерелах білого світла. Крім того, НЧ таких малих розмірів є більш привабливими у ролі люмінесцентних маркерів у біо- та медичних застосуваннях, в яких розмір НЧ є критичним параметром з точки зору проникнення через стінки клітин.

Кон'югація НЧ з біосумісними полімерами в процесі синтезу НЧ має особливо важливе значення, оскільки дозволяє уникнути втрати інтенсивності ФЛ на етапі заміни вихідного ліганда на біосумісну молекулу та перенесення НЧ з органічного розчинника у водне середовище [1]. Нещодавно [54] нами повідомлялося про синтез та характеристикацію надмалих ($d < 2$ нм) НЧ CdS, CdSe та їх твердого розчину $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ у водних та спиртових розчинах поліетиленіміну (ПЕІ). ПЕІ є відомим як поліелектроліт, що застосовується у виготовленні тонкоплівкових випромінюючих пристроїв на основі НЧ, так і як ефективний засіб трансфекції внутрішньоклітинних молекул ДНК та доставки генів [55].

Нами було досліджено високолюмінесцентні (з квантовим виходом до 30% при кімнатній температурі) зразки НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, стабілізованих ПЕІ, з широким (квазібілим) спектром ФЛ. Деталі синтезу таких НЧ описано в роботах [52–54]. На відміну від інших типів колоїдних НЧ, що синтезувалися раніше з використанням у ролі ліганда біосумісних полімерів, для НЧ, стабілізованих ПЕІ, вдається досягнути на порядок вищих квантового виходу ФЛ (до 30%) та масової частки НЧ (до 50 % від маси полімера), при мінімально можливому на сьогодні розкиду НЧ за розмірами – до 3–5%.

У спектрах оптичного поглинання НЧ CdS-ПЕІ (рис. 8) спостерігаються дві чіткі особливості, E_1 на 3,45 eV та E_2 на 3,78 eV, зміщені у бік більших енергій на величину близько 1,0 eV, порівняно з об'ємним кристалом CdS. Ці особливості можна віднести до міжзонних переходів $1S_e-1S_{3/2}$ та $1S_e-2S_{3/2}$ відповідно [26]. Проявляється також третя особливість в області 4,7 eV. Середній розмір НЧ CdS-ПЕІ, визначений за енергією E_1 , становить $d = 1,8 \pm 0,1$ нм [54]. З півширини цього ж піка $\Gamma_{E_1} = 0,3$ eV, було оцінено і розкид НЧ за розмірами – $\sim 10\%$.

На основі даних рентгенівської дифракції НЧ CdS-ПЕІ [54] можна було лише зробити висновок про те, що ці НЧ є швидше кристалічними, ніж аморфними, однак через велику півширину рефлексів не вдалося

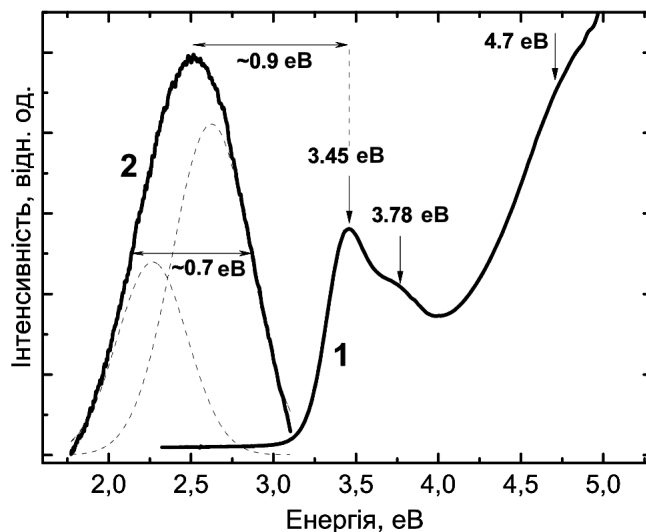


Рис. 8. Типові спектри оптичного поглинання (крива 1) та ФЛ (крива 2) НЧ CdS-ПЕІ в воді

встановити кристалічну фазу – цинкової обманки чи в'юрциту.

Спектри оптичного поглинання НЧ твердого розчину $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ -ПЕІ монотонно зміщуються від чистого CdS до CdSe (рис. 9), при цьому їх середній діаметр залишається практично незмінним – $1,8 \pm 0,1$ нм. Енергетичне положення піка E_1 у спектрі поглинання та висока стабільність даного розміру НЧ, навіть при суттєвому варіюванні умов синтезу, дозволило нам класифікувати ці НЧ як тип магічних нанокристалів (МНК), про які повідомлялося раніше [7]. Крім того, коливні спектри КРС НЧ стабілізованих ПЕІ є дуже близькими до спектрів НЧ CdSe в роботі [7], належність яких до МНК ($\text{Cd}_{32}\text{Se}_{32}$) не викликає сумніву.

У спектрах КРС досліджених МНК (рис. 10) спостерігається смуга, частотне положення якої набагато нижче частоти ЛО-фонона – домінуючої смуги, що типово спостерігається в резонансних спектрах НЧ A_2B_6 [30, 37]. Натомість, ця смуга є близькою за частотним положенням та півшириною до поверхневого оптичного (SO) фонона, що спостерігався раніше для НЧ як низькочастотне плече ЛО-піка [33, 40]. Залежність частоти SO-фонона від компонентного складу НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ є досить слабкою [33] через протилежні дисперсійні залежності ЛО та ТО фононних віток, що також має місце у нашому випадку. Півширина смуги КРС НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ -ПЕІ – 50 cm^{-1} – також ближча до значень, що повідомляли для SO моди – $30-60 \text{ cm}^{-1}$ [33], ніж до значень півширини ЛО (як правило $10-15 \text{ cm}^{-1}$ і не більше 30 cm^{-1}) [40, 41].

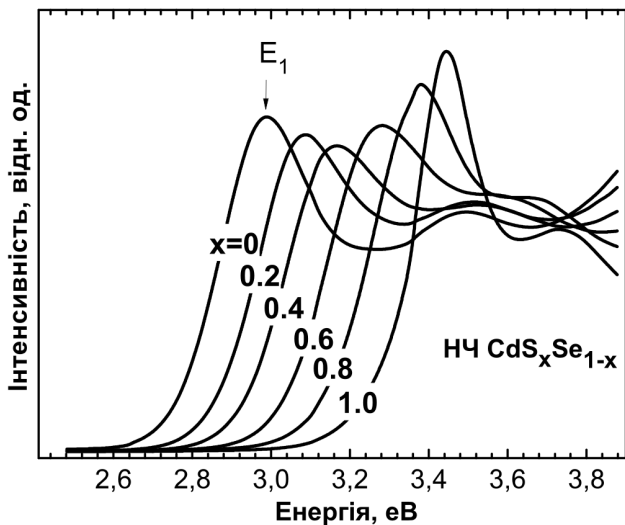


Рис. 9. Спектри оптичного поглинання досліджених НЧ CdS_xSe_{1-x} -ПЕІ

Домінування SO моди в даних НЧ розміром 1,8 нм, з відношенням поверхні до об'єму, близьким до одиниці, виглядає цілком ймовірним. Однак у попередніх дослідженнях НЧ CdSe у діапазоні розмірів d від 4 до 2 нм [40] ми не спостерігали тенденції до домінування SO моди зі зменшенням розміру НЧ, натомість реєструвалося практично незмінне відношення інтенсивностей ISO/LO у вказаному діапазоні розмірів, яке також корелює з даними для НЧ більших розмірів [30]. Отже, різка відмінність у відношенні ISO/LO для НЧ з $d = 1,8$ нм у даній роботі може свідчити про відмінність структури цих НЧ від структури НЧ, що досліджувалися раніше. Наші спроби визначити розмір та структуру МНК безпосередньо за допомогою електронної мікроскопії були невдалими [54], очевидно, внаслідок малого розміру НЧ та ефекту заряджання стабілізуючого полімеру під дією електронного пучка. Хоча широкі рефлекси у знімках рентгівівської дифракції наших МНК нагадують рефлекси, характерні для аморфних напівпровідників, але з іншого боку, особливість в області $550\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ в спектрах КРС НЧ CdS-ПЕІ (обертон LO-фонона) є характерною для кристалічних напівпровідників A_2B_6 [14, 24]. Хоча МНК можуть у цілому зберігати структуру відповідного об'ємного кристала, для фононих збуджень розмір НЧ 2 нм може виявитися критичним, і НЧ меншого розміру вже не підтримуватимуть ці довгохвильові LO-моди. Домінування не повністю скоординованих атомів в НЧ розміром 1,8 нм може привести до прояву у спектрах КРС фононної густини станів, як у випадку аморфних або сильно

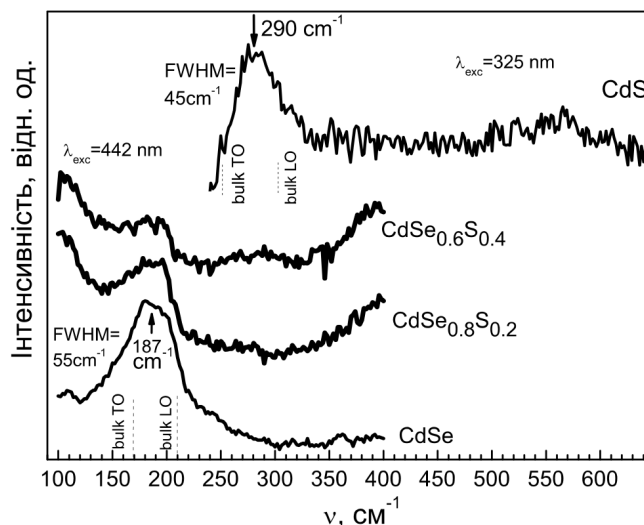


Рис. 10. Спектри раманівського розсіювання для CdS_xSe_{1-x} NCs при резонансному збудженні лазерним випромінюванням з довжинами хвиль 325 і 442 нм [58]

розупорядкованих напівпровідників. Подібність фононних спектрів МНК та спектрів аморфних матеріалів може бути пов'язана з тим, що розмір МНК є близьким до величини близького порядку в аморфному стані – ~ 2 нм для напівпровідників A_2B_6 . Смуга КРС даних МНК CdSe дійсно нагадує профіль густини фононних станів, розрахований для квантових дротів CdSe діаметром $d = 2$ нм [56]. Зменшення TO-LO розщеплення в надмалих кластерах, згідно з роботою [57], також може дати внесок в уширення і низькочастотне зміщення фононної смуги.

Крім зазначених вище ефектів, деформація довжин зв'язків та кутів між ними, зумовлена мінімізацією енергії НЧ, а також помітна зміна її пружних властивостей теж можуть внести внесок у зміщення та уширення фононної смуги КРС [58]. Вимірювання спектрів КРС на НЧ CdS_xSe_{1-x} приблизно вдвічі більшого розміру, які були отримані шляхом визрівання МНК при кімнатній температурі, виявили значно вужчі смуги КРС [59]. Цей результат також вказує на те, що велика півширина і зміщення фононного піку у вихідних МНК зумовлені швидше їх малим розміром (< 2 нм), а не відсутністю кристалічності.

6. Висновок

Наночастинки напівпровідників A_2B_6 , в тому числі наночастинки типу ядро-оболонка, отримані методом колодного синтезу, були досліджені методами спектроскопії оптичного поглинання, фотолюмінесценції

та комбінаційного розсіяння світла. Спостерігалися ефекти сильного просторового обмеження носіїв заряду та коливань ґратки у напівпровідникових НЧ малого розміру (< 3 нм). Встановлено суттєвий вплив пасивуючої оболонки на ширину забороненої зони, спектр фотолюмінесценції та фононний спектр. Поява нових особливостей у спектрі КРС НЧ типу ядро-оболонка пов'язується з компонентним перемішуванням на інтерфейсі ядро-оболонка. Виявлені суттєві відмінності у коливному спектрі резонансного КРС надмалих (< 2 нм) НЧ пов'язують з сильним просторовим обмеженням коливних збуджень у цих НЧ та їх структурною перебудовою, зумовленою впливом поверхні.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України (проект № 32-08-10-Укр), Фонду фундаментальних досліджень (Ф40.2/068, 41.1/017) та Фонду Александра фон Гумбольдта (Німеччина).

1. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, edited by A. Rogach (Springer, New York, 2008).
2. Q. Dai, C.E. Duty, and M.Z. Hu, *Small* **6**, 1577 (2010).
3. A. Fahmi, T. Pietsch, D. Appelhans, N. Gindy, and B. Voit, *New J. of Chemistry* **33**, 703 (2009).
4. A.M. Kelley *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1296 (2010).
5. F. Garcia-Santamaria, S. Brovelli, R. Viswanatha, J.A. Hollingsworth, H. Htoon, S.A. Crooker, and V.I. Klimov, *Nano Lett.* **11**, 687 (2011).
6. S.A. Gallagher, M.P. Moloney, M. Wojdyla, S.J. Quinn, J.M. Kelly, and Y. K. Gun'ko, *J. Mater. Chem.* **20**, 8350 (2010).
7. Y.-S. Park, A. Dmytruk, I. Dmitruk, A. Kasuya, M. Takeda, N. Ohuchi, Y. Okamoto, N. Kaji, M. Tokeshi, and Y. Baba, *ACS Nano* **4**, 121 (2010).
8. N. Radychev, I. Lokteva, F. Witt, J. Kolny-Olesiak, H. Borchert, and J. Parisi, *J. Phys. Chem. C* **115**, 14111 (2011).
9. E. Zenkevich, F. Cichos, A. Shulga, E.P. Petrov, T. Blau-deck, and C. von Borczyskowski, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8679 (2005).
10. E.-J. Park, T. Erdem, V. Ibrahimova, S. Nizamoglu, H.V. Demir, and D. Tuncel, *ACS Nano* **5**, 2483 (2011).
11. N.E. Korsunskaya, M. Dybiec, L. Zhukov, S. Ostapenko and T. Zhukov, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 876 (2005).
12. Д.В. Корбутяк, С.М. Калигчук, Ю.Б. Халавка, Л.П. Щербак, *УФЖ* **55**, 825 (2010).
13. F. Gaspari, I.M. Kupchak, A.I. Shkrebtii, and J.M. Perz, *Phys. Rev. B* **79**, 224203 (2009).
14. М.В. Бондар, М.С. Бродин, *УФЖ* **54**, 130 (2009).
15. A.L. Stroyuk, A.I. Kryukov, S.Ya. Kuchmii, and V.D. Pokhodenko, *Theor. and Experim. Chem.* **41**, 67 (2005).
16. Ch.-S. Lim, M.-L. Chen, and W.-Ch. Oh, *Korean Chem. Soc.* **32**, 1 (2011).
17. M. Mozafari and F. Mozaradeha, *J. Colloid and Interf. Sci.* **351**, 442 (2010).
18. Y. Wang, Ch. Ye, L. Wu, and Y. Hu, *J. Pharm. and Biomed. Analysis* **53**, 235 (2010).
19. A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, Yu.M. Azhniuk, V.M. Dzhagan, V.O. Yuhymchuk, and M.Ya. Valakh, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **290**, 304 (2006).
20. A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmii, V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, D.R.T. Zahn, and S. Schulze, *J. Phys.: Condensed Matter* **19**, 386237 (2007).
21. V. Dzhagan, O. Rayevska, O. Stroyuk, S. Kuchmiy, and D.R.T. Zahn. *Phys. Stat. Sol. (c)* **6**, 2043 (2009).
22. N.S. Pesika, K.J. Stebe, and P.C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **107**, 10412 (2003).
23. C. de Mello Donega and R. Koole, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6511 (2009).
24. M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, M.G. Bawendi, Al.L. Efros, and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3728 (1995).
25. S. Baskoutas and A.F. Terzis, *J. Appl. Phys.* **99**, 013708 (2006).
26. M. Kuno, J.K. Lee, B.O. Dabbousi, F.V. Mikulec, and M.G. Bawendi, *J. Chem. Phys. B* **106**, 9869 (2003).
27. O.L. Stroyuk, V.M. Dzhagan, V.V. Shvalagin, and S.Ya. Kuchmiy, *J. Phys. Chem. C* **114**, 220 (2010).
28. A.L. Stroyuk, V.M. Dzhagan, D.R.T. Zahn, and C. von Borczyskowski, *Theor. and Experim. Chem.* **43**, 297 (2007).
29. Yu.M. Azhniuk, V.M. Dzhagan, Yu.I. Hutych, A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, M.Ya. Valakh, and D.R.T. Zahn, *J. of Optoelectronics and Advanced Materials* **11**, 257 (2009).
30. V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, and D.R.T. Zahn, *Nanotechnology* **19**, 305707 (2008).
31. C. Trallero-Giner, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 572 (2004).
32. D. Ristica, M. Ivanda, and K. Furica, *J. Mol. Struct.* **924-926**, 291 (2009).
33. A. Mlayah, A.M. Brugman, R. Carles, J.B. Renucci, M.Ya. Valakh and A.V. Pogorelov, *Solid State Commun.* **90**, 567 (1994).
34. H. Richter, Z.P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
35. G. Faraci, S. Gibilisco, A.R. Pennisi, and C. Faraci, *J. Appl. Phys.* **109**, 074311 (2011).
36. C. Trallero-Giner, A. Debernardi, M. Cardona, E. Mendez-Proupin, and A.I. Ekimov, *Phys. Rev. B* **57**, 4664 (1997).

37. A.G. Rolo and M.I. Vasilevskiy, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 618 (2007).
38. E.S. Freitas Neto, S.W. da Silva, P.C. Morais, M.I. Vasilevskiy, M.A. Pereira-da-Silva, and N.O. Dantasa, *J. Raman Spectrosc.* DOI: 10.1002/jrs.2918 (2011).
39. V. Dzhagan, M.Ya. Valakh, J. Kolny-Olesiak, I. Lokteva, and D.R.T. Zahn, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 243101 (2009).
40. V.M. Dzhagan, I. Lokteva, M.Ya. Valakh, O.E. Raevska, J. Kolny-Olesiak, and D. R. T. Zahn, *J. Appl. Phys.* **106**, 084318 (2009).
41. L. Lu, X.-L. Xu, W.-T. Liang, and H.-F. Lu, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 406221 (2007).
42. P. Reiss, Myriam Protiere, and L. Li, *Small* **5**, 154 (2009).
43. V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, and D.R.T. Zahn, *Nanotechnology* **18**, 285701 (2007).
44. V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, and D.R.T. Zahn, *J. Phys. Conf. Series* **92**, 012045 (2007).
45. V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, and D.R.T. Zahn, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 725 (2008).
46. V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, O.E. Raevska, O.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, and D.R.T. Zahn, *Nanotechnology* **20**, 365704 (2009).
47. A.G. Milekhin, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, and D.A. Tenne, G. Zanelatto, J.C. Galzerani, S. Schulze, and D.R.T. Zahn, *Phys. Rev. B* **70**, 085314 (2004).
48. B.V. Kamenev, H. Grebel, L. Tsybeskov, T.I. Kamins, R.S. Williams, J.M. Baribeau, and D.J. Lockwood, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5035 (2003).
49. M.Ya. Valakh, R.Yu. Holiney, V.M. Dzhagan, Z.F. Krasil'nik, O.S. Lytvyn, D.N. Lobanov, A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, A.V. Novikov, O.P. Pchelyakov, and V.O. Yukhymchuk, *Phys. Solid State* **47**, 54 (2005).
50. T.T.K. Chi, G. Gouadec, Ph. Colomban, G. Wang, L. Mazerolles, and N.Q. Liem, *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1007 (2011).
51. S. Zou and M.J. Weaver, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2323 (1999).
52. А.Е. Раевская, Г.Я. Гродзюк, А.Л. Стрюк, С.Я. Кучмий, В.Н. Джаган, *Теор. и Экспер. Химия* **45**, 225 (2010).
53. А.Е. Раевская, Г.Я. Гродзюк, А.В. Коржак, А.Л. Стрюк, С.Я. Кучмий, В.М. Джаган, М.Я. Валах, В.Ф. Плюснин, В.П. Гривин, Н.Н. Мельник, Т.Н. Заварицкая, И.В. Кучеренко, О.С. Пляшечник, *Теор. и Экспер. Химия* **46**, 397 (2010).
54. О.Е. Raevska, G.Ya. Grodzyuk, V.M. Dzhagan, O.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, V.F. Plyusnin, and M.Ya. Valakh, *J. Phys. Chem. C* **114**, 22478 (2010).
55. A. Rogach, N. Gaponik, J.M. Lupton, C. Bertoni, D.E. Gallardo, S. Dunn, N. Li Pira, M. Paderi, P. Repetto, S.G. Romanov, C. O'Dwyer, C.M. Sotomayor Torres, and A. Eychmuller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6538 (2008).
56. M. Mohr and C. Thomsen, *Nanotechnology* **20**, 115707 (2009).
57. A.G. Rolo, M.I. Vasilevskiy, N.P. Gaponik, A.L. Rogach, and M.J.M. Gomes, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 433 (2002).
58. V. Dzhagan, N. Mel'nik, V. Strel'chuk, O. Plyashechnik, O. Rayevska, G. Grodzyuk, S. Kuchmii, and M. Valakh, *Phys. Stat. Sol. RRL* **5**, 250 (2011).
59. Н.Н. Мельник, Т.Н. Заварицкая, И.В. Кучеренко, О.С. Пляшечник, М.Я. Валах, В.Н. Джаган, А.Е. Раевская, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **38**, 30 (2011).

Одержано 01.08.11

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УЛЬТРАМАЛЫХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A_2B_6 И ГЕТЕРОЧАСТИЦ НА ИХ ОСНОВЕ

М.Я. Валах, В.М. Джаган, О.Е. Раевская, С.Я. Кучмий

Резюме

Наночастицы (НЧ) полупроводников A_2B_6 и НЧ типа ядро-оболочка, полученные методом коллоидного синтеза, исследованы методами спектроскопии оптического поглощения, фотолуминесценции и комбинационного рассеяния света (КРС). Рассмотрены эффекты сильного пространственного ограничения носителей заряда и колебаний решетки в НЧ малого размера (< 3 нм). Установлено влияние пассивирующей оболочки на ширину запрещенной зоны, спектр фотолуминесценции и фоновый спектр. Выявлены существенные отличия колебательного спектра резонансного КРС сверхмалых (< 2 нм) НЧ, что связано с сильным пространственным ограничением колебательных возбуждений в этих НЧ и с их структурной перестройкой, обусловленной влиянием поверхности.

OPTICAL INVESTIGATIONS OF ULTRA-SMALL COLLOIDAL NANOPARTICLES AND HETERONANOPARTICLES BASED ON II-VI SEMICONDUCTORS

M.Ya. Valakh¹, V.M. Dzhagan¹, A.E. Raevskaya², S.Ya. Kuchmiy²

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (41, Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine; e-mail: dzhagan@isp.kiev.ua),

²Institute of Physical Chemistry, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (31, Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine)

Summary

Colloidal II-VI semiconductor nanoparticles (NPs) and core-shell NPs obtained by means of colloidal chemistry are studied by means of optical absorption, photoluminescence, and Raman scattering

spectroscopy. The effects of the strong confinement of charge carriers and lattice vibrations in small (< 3 nm) NPs are considered. The influence of the passivating shell onto the electronic bandgap, photoluminescence spectrum, and phonon spectrum is established.

The drastic differences in resonant Raman spectra of ultra-small (< 2 nm) nanoparticles are found, which are related to the strong spatial localization of vibrations, as well as to the structural rearrangement due to the surface effect.