

# ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

УДК 546.48; 546.23, 24; 221.148

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭКСТИНКЦИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР CdSe/CdTe, CdTe/CdSe И CdTe/CdS НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe И CdTe

© 2011 г. Д. Н. Дири́н; М. С. Соко́ликова; Р. Б. Васи́льев, канд. хим. наук;  
А. М. Гаськов, доктор хим. наук

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru

Исследованы оптические свойства коллоидных гетероструктур CdSe/CdTe, CdTe/CdSe и CdTe/CdS, синтезированных путем наращивания оболочки на нанокристаллах CdSe и CdTe. Определены коэффициенты экстинкции первой экситонной полосы поглощения и коэффициенты экстинкции на 400 нм в зависимости от количества материала оболочки, добавленного в ходе роста гетероструктур. Показано, что полученные гетероструктуры имеют коэффициенты экстинкции на 1–2 порядка большие, чем исходные ядра: до  $0,3 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$  в случае CdTe/CdS и CdTe/CdSe и до  $1,6 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$  в случае CdSe/CdTe. Для гетероструктур CdSe/CdTe показана возможность контроля длины волны люминесценции в диапазоне 550–950 нм в зависимости от размеров оболочки.

**Ключевые слова:** квантовые точки, нанокристаллы полупроводников, гетероструктуры, коэффициенты экстинкции, люминофоры.

Коды OCIS: 160.2100, 160.4236, 160.6000

Поступила в редакцию 28.03.2011

### Введение

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы (коллоидные квантовые точки) являются новым классом неорганических люминофоров и представляют интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения их возможного применения [1, 2]. Особенностью коллоидных нанокристаллов является несомненная простота их синтеза, не требующая привлечения дорогостоящих вакуумных установок. Уникальные оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов позволяют легко управлять длиной волны поглощения или люминесценции, меняя их размеры [3]. Разработанные за последние 20 лет эффективные методики синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов стимулировали поисковые работы по их использованию в светоизлучающих диодах [2]. Важным достоинством полупроводниковых нанокристаллов является возможность получения чистого насыщенного цвета их электролюминесценции с шириной на

половине высоты порядка 30 нм и возможность прецизионного контроля длины волны максимума люминесценции при варьировании их размера и химического состава.

Одним из интересных объектов являются гетероструктуры типа II с пространственным разделением электрона и дырки на основе коллоидных квантовых точек. Варьируя размеры такой гетероструктуры, можно управлять процессами разделения зарядов и варьировать в широком диапазоне спектральное положение экситонного поглощения и люминесценции, а также независимо контролировать времена жизни электрон-дырочной пары и коэффициенты экстинкции [4, 5]. Одним из первых описанных в литературе примеров коллоидных гетероструктур типа II были сферически симметричные нанокристаллы ядро/оболочка CdTe/CdSe [6]. Современные подходы позволяют синтезировать полупроводниковые нанокристаллы сложной анизотропной формы: с линейной симметрией (наностержни) [7], тетраэдрической симметрией (тетраподы) [8], разветвленные

структуры [9, 10]. В таких объектах возможно более эффективное разделение фотовозбужденных носителей заряда за счет их пространственного разнесения вдоль направления длинной оси анизотропии [11].

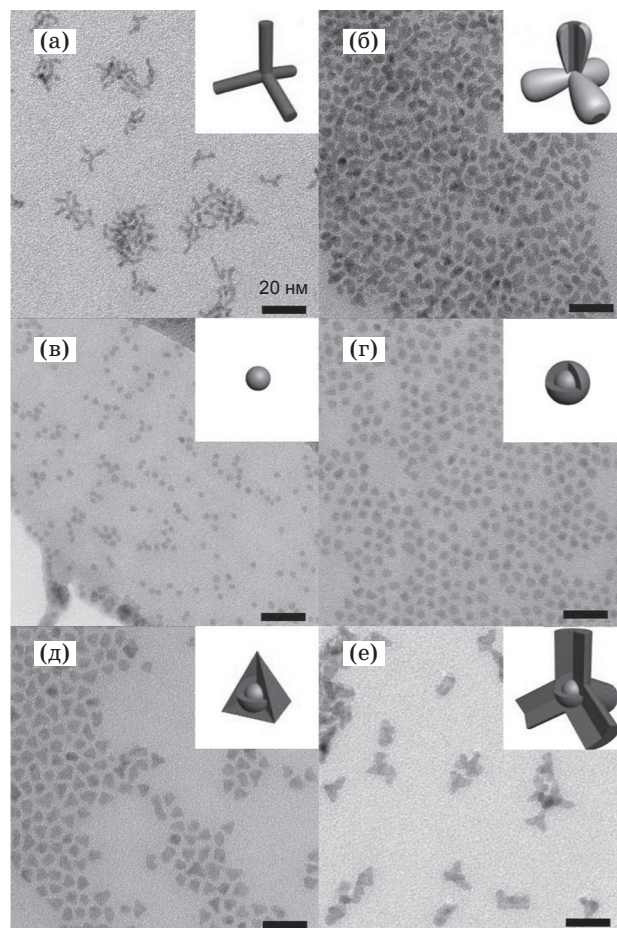
Важной задачей является получение нанокристаллов с заданными оптическими свойствами. Для однокомпонентных полупроводниковых нанокристаллов взаимосвязь размеров и спектральных характеристик, таких как длина волны и коэффициент экстинкции первого экситонного максимума, определена экспериментально в работах [12–16]. В то же время коэффициенты экстинкции зависят не только от размера нанокристалла, но и от его формы и электронного строения. Для сложных объектов, таких как анизотропные нанокристаллы и гетероструктуры, зависимость экситонных коэффициентов экстинкции от размера и состава нанокристалла не исследована.

В работе исследованы коллоидные гетероструктуры типа ядро/оболочка с различными видами локализации носителей заряда: гетероструктуры CdTe/CdSe и CdTe/CdS, в которых дырка преимущественно локализована в ядре CdTe, а электрон в оболочке CdSe или CdS (режим локализации  $h/e$ ); гетероструктуры CdSe/CdTe, для которых должна наблюдаться обратная картина локализации (электрон в ядре CdSe, дырка в оболочке CdTe – режим локализации  $e/h$ ). Гетероструктуры синтезированы методами коллоидной химии путем наращивания оболочки на нанокристаллах CdSe и CdTe. Изучена модификация оптических свойств в ходе роста оболочки. Анализируется связь коэффициентов экстинкции с химическим составом и размерами гетероструктур. Проведено сравнение оптических свойств гетероструктур с различными режимами локализации носителей заряда.

### Экспериментальная часть

Нанокристаллы получены методом роста в высококипящем неполярном органическом растворителе октадецене с использованием прекурсора кадмия на основе олеиновой кислоты. В качестве прекурсоров халькогенов использовали триоктилфосфин халькогениды. Детали синтеза гетероструктур CdTe/CdSe и CdTe/CdS описаны в [17, 18]. В качестве ядер для синтеза выступали тетраподы CdTe с длиной и толщиной лучей 6–11 нм и 2,5–3,8 нм соответственно и степенью полидисперсности

$\sigma \approx 14\%$  (рис. 1а). В спектрах поглощения использованных ядер присутствовала выраженная полоса поглощения, отвечающая нижнему по энергии экситонному переходу. Длина волны максимума этой полосы лежала в диапазоне 590–650 нм в зависимости от размеров тетраподов. Гетероструктуры CdSe/CdTe получены на основе сферических квантовых точек CdSe при последовательном наращивании оболочки CdTe. Выступавшие в качестве ядер сферические нанокристаллы CdSe получены аналогично [19] при 260 °С и продолжительности синтеза 5 минут. Средний диаметр нанокристаллов составил 2,9 нм ( $\sigma \approx 7\%$ ) (рис. 1в). Согласно данным рентгеновской дифракции нанокристаллы CdSe имели структуру сфалерита.



**Рис. 1.** Изображения ПЭМ тетраподов CdTe (а) и гетероструктур CdTe/CdSe на их основе (б). Изображения квантовых точек CdSe (в), сферических гетероструктур CdSe/CdTe (г), пирамидальных гетероструктур CdSe/CdTe (д) и тетраподобных гетероструктур CdSe/CdTe (е) на их основе. На врезках показаны схематические изображения индивидуальных нанокристаллов.

Длины волн экситонных полос поглощения и люминесценции составили 545 и 557 нм соответственно. При наращивании оболочки CdTe коэффициент поглощения исходного ростового раствора на длине волны экситонного максимума квантовых точек CdSe составил  $38 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует концентрации квантовых точек CdSe  $3,9 \times 10^{-4} \text{ М}$ . Наращивание проводили при температуре 180–220 °С в режиме низкого пересыщения раствора по прекурсорам. Для этого к ростовому раствору последовательно добавляли аликвоты (0,01 ммоль) 0,1 М раствора олеата кадмия в октадецене и 1 М раствора триоктилфосфин теллурида (ТОР-Те) в триоктилфосфине (Cd:Te = 1:1). После добавления каждой аликвоты исходных веществ раствор выдерживали 3 минуты. Общее количество добавленного прекурсора 1,5 ммоль. Рост оболочки контролировали по положению полосы экситонного поглощения в отобранных в ходе синтеза пробах.

Гетероструктуры CdTe/CdSe и CdTe/CdS выделяли аналогично [17]. Гетероструктуры CdSe/CdTe выделяли экстракцией из реакционной смеси с последующим пересаживанием из гексана, как описано в [12]. Растворы нанокристаллов в неполярных растворителях оптически прозрачны и стабильны к агломерации в течение длительного времени.

Размеры и морфологию нанокристаллов определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), выполненной на микроскопе LEO912 AB OMEGA. Спектры поглощения золь нанокристаллов регистрировали на спектрофотометре Varian Cary50. Определяли положение нижнего по энергии экситонного максимума  $1S_{3/2}(h) - 1S_e$ , а также оптическую плотность в экситонном максимуме и на длине волны 400 нм. Спектры люминесценции регистрировали спектрометром Ocean Optics USB4000 при непрерывном возбуждении на длине волны 405 нм и определяли положение максимума люминесценции. Квантовый выход определяли относительно родамина 6G.

## Результаты и их обсуждение

Рост оболочки CdTe на сферических ядрах CdSe приводил к постепенному изменению морфологии нанокристаллов (рис. 1в–е). На первой стадии происходил изотропный рост сферически-симметричной оболочки (рис. 1г). Толщина оболочки достигала 0,6 нм (2–3 монослоя CdTe). При дальнейшем добавлении

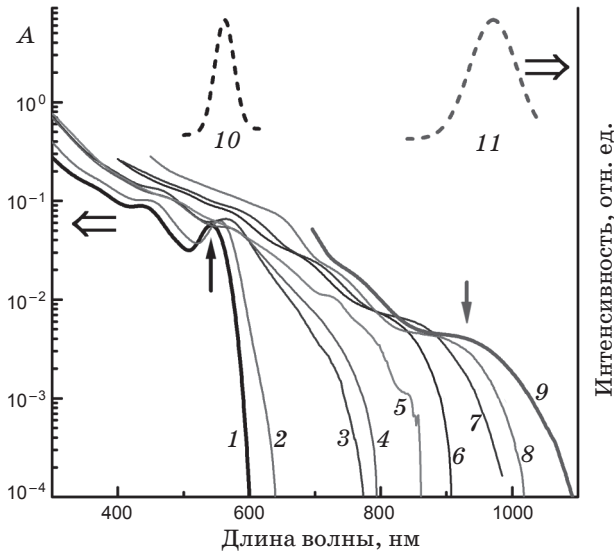
прекурсора формировались пирамидальные нанокристаллы с ребром 7,5 нм, что соответствует толщине оболочки от 1 до 3,5 нм в зависимости от кристаллографического направления (рис. 1д). Последующее добавление прекурсоров сопровождалось увеличением степени анизотропии нанокристаллов вплоть до формирования тетраподов с длиной лучей 10 нм (рис. 1е).

Для CdTe энергии образования политипных модификаций настолько близки, что в некоторых случаях наблюдается конкурирующий рост обеих модификаций и формирование случайной последовательности плотноупакованных слоев [20, 21]. Это может приводить к легкой смене структуры растущей фазы оболочки со сфалерита на вюртцит, что, предположительно, и наблюдается при постепенной смене морфологии гетероструктур CdSe/CdTe от сфер к пирамидам и далее к тетраподам.

В случае роста оболочки на тетраподах CdTe типичная гетероструктура сохраняла тетраподобную форму. Лучи тетрапода при этом были покрыты на концах оболочкой CdSe или CdS (рис. 16) [17, 18].

Спектры поглощения исходных нанокристаллов имели выраженную нижнюю по энергии экситонную полосу с максимумом на 545 нм и шириной 80 нм для образца квантовых точек CdSe, а в случае тетраподов CdTe максимум лежал в области 580–620 нм с шириной полосы 50–60 нм в зависимости от их размера. Максимум люминесценции квантовых точек CdSe соответствовал длине волны 557 нм с квантовым выходом 4%. Люминесценцию тетраподов CdTe наблюдали в диапазоне длин волн 610–670 нм с квантовым выходом менее 1%. Типичная модификация спектров поглощения и люминесценции в ходе роста оболочки показана (рис. 2) на примере гетероструктур CdSe/CdTe. Рост оболочки приводил к монотонному сдвигу нижней по энергии экситонной полосы поглощения в красную область, а соответствующая оптическая плотность на экситонном максимуме уменьшалась, что согласуется с данными работы [6]. При увеличении толщины оболочки структура полосы поглощения приобретала сложный характер, что возможно связано со сменой экситонного состояния. При этом оптическая плотность на экситонном максимуме CdSe/CdTe с ростом оболочки уменьшалась быстрее, чем в случае гетероструктур на основе тетраподов CdTe, но после наращивания на каждый на-





**Рис. 2.** Модификация спектров поглощения (сплошные линии) в ходе роста оболочки для гетероструктур CdSe/CdTe: исходные КТ CdSe (1), промежуточные пробы (2–8), гетероструктуры с максимальной толщиной оболочки (9). Вертикальные стрелки указывают положение нижней по энергии экситонной полосы поглощения. Пунктирными линиями показаны спектры люминесценции исходных квантовых точек CdSe (10) и гетероструктур CdSe/CdTe (11) с максимальной толщиной оболочки.

нокристалл около 500 формульных единиц CdTe переставала меняться. В коротковолновой области спектра наблюдалось монотонное увеличение поглощения без изменения структуры спектра (рис. 2). Коэффициент экстинкции на длине волны 400 нм возрастал на 1–2 порядка относительно исходных ядер: до  $0,3 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$  в случае CdTe/CdS и CdTe/CdSe и до  $1,6 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$  в случае CdSe/CdTe.

Для анализа коэффициентов экстинкции был модифицирован подход, предложенный ранее. Как показано в [13, 22, 23], при энергиях на 1–2 эВ выше энергии первой экситонной полосы поглощения нанокристаллов определяется только объемной долей полупроводникового материала и не зависит от его электронной структуры. Независимость коэффициента экстинкции в коротковолновой области от электронного строения нанокристалла предполагает аддитивность поглощения света формульными единицами полупроводника. Согласно [13] коэффициент экстинкции нанокристалла на 3,1 эВ определяется лишь оптическими харак-

теристиками материала, растворителя и объемом  $V_{QD}$  нанокристалла

$$\varepsilon_{3,1} = (n_1/n_{\text{solv}}) |F_{\text{loc}}|^2 (\alpha_{3,1} N_A / 2303) V_{QD} = k V_{QD}^{nm},$$

$$F_{\text{loc}} = 3m_{\text{solv}}^2 / (m_1^2 + 2m_{\text{solv}}^2), \quad (1)$$

где  $\alpha_{3,1}$  — объемный коэффициент поглощения полупроводника на 3,1 эВ,  $|F_{\text{loc}}|$  — фактор коррекции на эффекты локального поля,  $n_1$  и  $n_{\text{solv}}$  — действительная часть показателя преломления полупроводника и растворителя,  $m_1$  и  $m_{\text{solv}}$  — комплексные показатели преломления полупроводника и растворителя,  $N_A$  — число Авогадро,  $V_{QD}^{nm}$  — объем нанокристалла в  $\text{нм}^3$ ,  $k$  — коэффициент пропорциональности. Для нанокристаллов халькогенидов кадмия, растворенных в гексане  $k[\text{CdTe}] = 0,226 \times 10^5$ ,  $k[\text{CdSe}] = 0,238 \times 10^5$ ,  $k[\text{CdS}] = 0,194 \times 10^5$ . Параметры материалов взяты из [24–26].

При аддитивности поглощения формульными единицами полупроводника поглощение гетероструктуры типа ядро/оболочка (c/s) может быть представлено как сумма поглощения ядра (c) и оболочки (s), поэтому

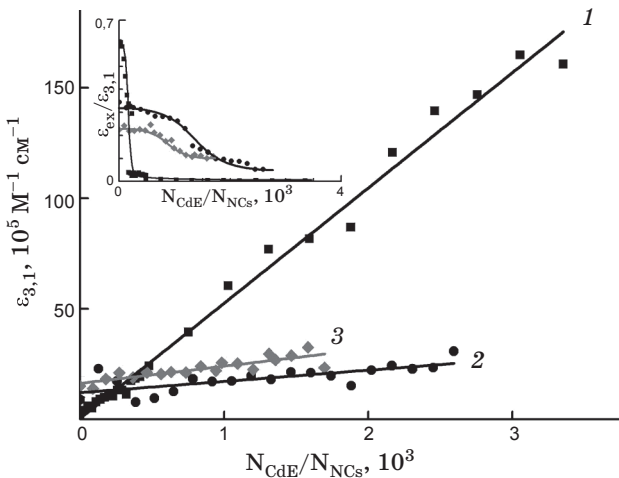
$$\varepsilon_{3,1}[c/s] = \varepsilon_{3,1}[c] + k[s] V_{QD}^{nm}[s] =$$

$$= \varepsilon_{3,1}[c] + k[s] (V_{UC}^{nm}[s]/z[s]) (N_{\text{CdE}}/N_{\text{NCs}}), \quad (2)$$

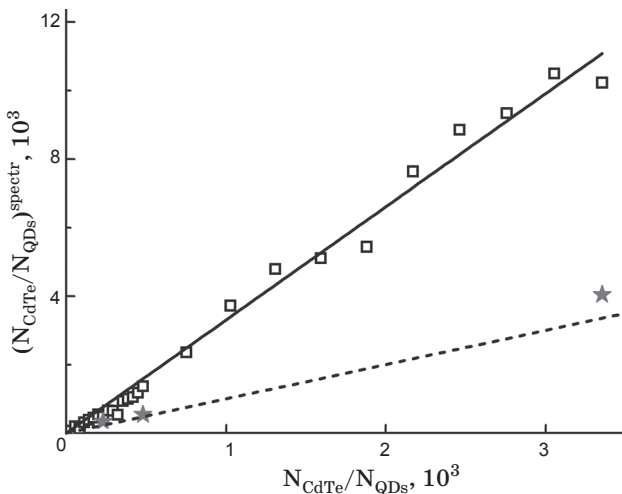
где  $N_{\text{CdE}}/N_{\text{NCs}}$  — число формульных единиц материала оболочки, приходящихся на каждый нанокристалл,  $z$  — число формульных единиц в одной элементарной ячейке,  $V_{UC}^{nm}$  — объем элементарной ячейки.

На рис. 3 показана зависимость коэффициента экстинкции  $\varepsilon_{3,1}$  от  $N_{\text{CdE}}/N_{\text{NCs}}$ . Для гетероструктур на основе тетраподов CdTe расчет  $N_{\text{CdE}}/N_{\text{NCs}}$  проводили, принимая число нанокристаллов равным числу лучей тетраподов в системе, как заготовок для роста индивидуальных областей оболочки, то есть в этом случае число нанокристаллов приравнивали числу тетраподов, умноженному на 4. Согласно уравнению (2), величина коэффициента экстинкции в области высоких энергий определяется в первую очередь объемом нанокристалла и должна быть пропорциональна количеству вещества оболочки. В эксперименте (рис. 3) наблюдалась линейная зависимость  $\varepsilon_{3,1}$  от  $N_{\text{CdE}}/N_{\text{NCs}}$ . Этот экспериментальный факт позволяет при известной концентрации нанокристаллов использовать коэффициент экстинкции в области бесструктурного объемного поглощения в качестве количественной характеристики объемной доли материала оболочки, либо при известной

толщине оболочки определять концентрацию гетероструктур в растворе. С другой стороны, с использованием формулы (2) и известных параметров материалов [27] измеренные коэффициенты экстинкции  $\epsilon_{3,1}$  могут быть пересчитаны в количество формульных единиц материала оболочки, приходящихся на один нано-



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента экстинкции  $\epsilon_{3,1}$  в области бесструктурного поглощения от количества добавленного прекурсора для CdSe/CdTe (1), CdTe/CdSe (2) и CdTe/CdS (3). На врезке показаны зависимости нормированных коэффициентов экстинкции  $\epsilon_{ex}/\epsilon_{3,1}$  от количества добавленного прекурсора.

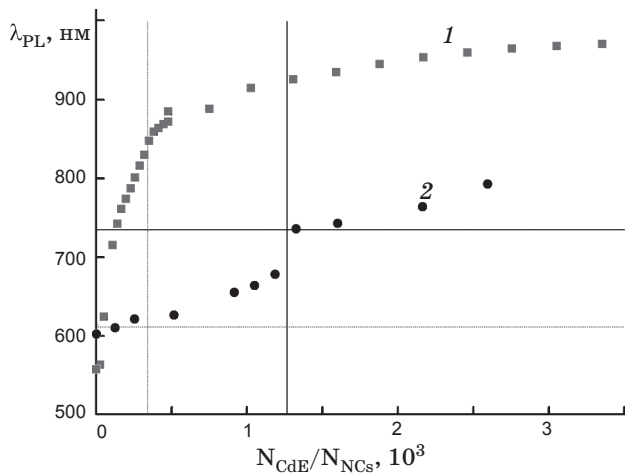


**Рис. 4.** Зависимость  $(N_{CdTe}/N_{NCs})^{spectr}$  от  $N_{CdE}/N_{NCs}$  при росте оболочки для гетероструктур CdSe/CdTe. Звездочками показаны соответствующие величины, определенные по данным ПЭМ. Пунктирная линия показывает теоретический ход роста в зависимости от количества добавленного прекурсора.

кристалл,  $(N_{CdE}/N_{NCs})^{spectr}$ . На рис. 4 изменение  $(N_{CdE}/N_{NCs})^{spectr}$  в ходе синтеза гетероструктур CdSe/CdTe сопоставлено с соответствующей величиной, рассчитанной из количества добавленного прекурсора,  $N_{CdE}/N_{NCs}$ . Как видно, количество материала оболочки, приходящегося на каждый нанокристалл, определенное по коэффициенту экстинкции  $\epsilon_{3,1}$ , оказалось заметно больше, чем было заложено. Это соответствует более высоким коэффициентам экстинкции  $\epsilon_{3,1}$ , чем предполагает аддитивность поглощения формульными единицами материалов, составляющих нанокристалл.

Отклонение в большую сторону не может быть связано с зарождением индивидуальных нанокристаллов CdTe. Кроме того, прекурсоры и побочные продукты реакции не имеют полос поглощения в области 3,1 эВ. С другой стороны, вывод формулы (1), описанный в [13], предложен для индивидуальных нанокристаллов и использует фактор коррекции локального поля  $|F_{loc}|$  для гомогенных сферических частиц полупроводника. В работе [28] предложен метод расчета  $|F_{loc}|$  для частиц ядро/оболочка. Для пар полупроводников с близкими диэлектрическими проницаемостями (как в случае халькогенидов кадмия) рассчитанный таким образом фактор коррекции локального поля всей гетероструктуры практически не зависит от толщины оболочки и оказывается равным  $|F_{loc}|$  ядра. Однако можно предположить, что в кристаллах с пространственно разделенными носителями заряда перераспределение полей может значительно влиять на фактор коррекции локального поля. Такое влияние может объяснить неожиданно высокие коэффициенты экстинкции гетероструктур CdSe/CdTe, наблюдавшиеся в данной работе.

Следует отметить, что для двух других систем, CdTe/CdSe и CdTe/CdS, наблюдалось гораздо лучшее согласие экспериментальных данных с расчетом по формуле (2). Величина  $(N_{CdE}/N_{NCs})^{spectr}$  отличалась от  $N_{CdE}/N_{NCs}$  приблизительно на 50%, что существенно меньше, чем в случае CdSe/CdTe. Мы сравнили степень разделения электрон-дырочной пары в случае CdTe/CdSe (CdTe/CdS) и CdSe/CdTe. На врезке рис. 3 показано отношение  $\epsilon_{ex}/\epsilon_{3,1}$  экситонного коэффициента экстинкции к коэффициенту экстинкции в области бесструктурного поглощения в зависимости от количества добавленного прекурсора. Если  $\epsilon_{3,1}$  определяется преимущественно объемом нанокристалла, то  $\epsilon_{ex}$  зависит не только от объема, но и от вероят-



**Рис. 5.** Зависимость положения максимума фотолюминесценции от количества добавленного прекурсора  $N_{\text{CdE}}/N_{\text{NCs}}$  для CdSe/CdTe (1) и CdTe/CdSe (2).

ности соответствующего электрон-дырочного перехода, т. е. пропорционален интегралу перекрытия волновых функций электрона и дырки,  $\Theta^2$ . Таким образом, отношение  $\epsilon_{\text{ex}}/\epsilon_{3,1}$  должно быть пропорционально  $\Theta^2$  и характеризует степень разделения электрон-дырочной пары. Как видно из врезки рис. 3 для гетероструктур CdSe/CdTe уже при небольших толщинах оболочки  $\Theta^2$  падает на 1–2 порядка, в то время как для гетероструктур CdTe/CdSe и CdTe/CdS величина  $\epsilon_{\text{ex}}/\epsilon_{3,1}$  приблизительно в 10 раз меньше.

Максимум люминесценции гетероструктур CdSe/CdTe сдвигался в ИК диапазон на величину до 400 нм относительно исходных квантовых точек CdSe, достигая 970 нм в нанокристаллах с максимальной толщиной оболочки (рис. 5). Квантовый выход при формировании оболочки сначала резко падал, а затем постепенно возрастал до уровня единиц процентов. Начальное падение квантового выхода может отвечать формированию высокодефектной теллуровой поверхности. Низкая эффективность люминесценции нанокристаллов с поверхностью CdTe, стабилизированной олеиновой кислотой и триоктилфосфином, ранее неоднократно отмечалась в литературе [29]. Дальнейшее небольшое увеличение квантового выхода люминесценции гетероструктур CdSe/CdTe при росте оболочки может быть связано с удалением внешней поверхности нанокристалла от гетерограницы CdSe и CdTe, где преимущественно локализована дырка.

Максимум люминесценции гетероструктур на основе тетраподов CdTe сдвигался в ИК область на величину до 180 нм относительно исходных тетраподов CdTe (рис. 5). Люминесценция гетероструктур с максимальной толщиной оболочки наблюдалась на длине волны до 850 нм (CdTe/CdS) и 800 нм (CdTe/CdSe). Ширина полосы люминесценции увеличивалась с 45–65 нм до 100–110 нм. Квантовый выход при формировании оболочки резко возрастал вплоть до 20% вследствие пассивации поверхностных дефектов.

Спектральное положение люминесценции синтезированных гетероструктур (800–970 нм) находится дальше длин волн, соответствующих ширине запрещенной зоны объемных CdS (500 нм), CdSe (710 нм) и CdTe (820 нм), что отвечает гетеропереходу типа II. Расположение зон проводимости и валентной для халькогенидов кадмия таково, что при небольших толщинах оболочки один из носителей заряда локализован в ядре гетероструктуры, а другой делокализован по всей гетероструктуре – так называемый квази-тип II локализации носителей заряда. По мере увеличения толщины оболочки в ней происходит локализация второго носителя заряда, т. е. переход “квази-тип II – тип II”. На рис. 5 прямыми горизонтальными линиями показаны длины волн  $\lambda_c$ , при которых оценочно должен происходить такой переход для гетероструктур CdSe/CdTe и CdTe/CdSe. Вертикальными линиями там же показаны значения  $N_{\text{CdE}}/N_{\text{NCs}}$ , соответствующие толщине оболочки, необходимой для такого перехода. Оба эти параметра получены с использованием квантово-механического моделирования в приближении эффективных масс, описанного в [30]. Для простоты расчет проводили считая ядра сферическими и подбирая их размер таким образом, чтобы теоретическая длина волны первого электронного перехода совпадала с экспериментально определенной длиной волны первой полосы экситонного поглощения ядра. Рассчитанные таким образом величины  $\lambda_c$  и  $N_{\text{CdE}}/N_{\text{NCs}}$  являются оценочными, однако позволяют выявить область длин волн, в которой должен происходить переход “квази-тип II – тип II”. Можно отметить, что в области  $\lambda_c$  происходит резкое изменение длины волны люминесценции гетероструктур. Наиболее четко это выражено для системы CdSe/CdTe. Поскольку в CdSe/CdTe в оболочке локализуется тяжелая дырка, то разделение носителей заряда в этой системе должно про-

исходить при меньших толщинах оболочки, чем в системе CdTe/CdSe.

### Заключение

Описан синтез коллоидных гетероструктур CdSe/CdTe с использованием прекурсоров на основе олеиновой кислоты. Показано постепенное изменение морфологии нанокристаллов от сфер с оболочкой из 2–3 монослоев CdTe, до пирамид с ребром 7,5 нм и последующее увеличение степени анизотропии нанокристаллов вплоть до формирования тетраподов с длиной лучей 10 нм. Получена линейная зависимость коэффициента экстинкции на 400 нм гетероструктур CdSe/CdTe, CdTe/CdSe и CdTe/CdS от количества добавленного материала оболоч-

ки. При этом коэффициенты экстинкции гетероструктур с пространственным разделением носителей заряда не могут быть напрямую рассчитаны из объемных коэффициентов экстинкции CdTe, CdSe и CdS. Показано, что полученные гетероструктуры имеют коэффициенты экстинкции в спектральной области 400 нм на 1–2 порядка большие, чем исходные ядра: до  $0,3 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$  в случае CdTe/CdS и CdTe/CdSe и до  $1,6 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$  в случае CdSe/CdTe. Для полученных нанокристаллов показана возможность контроля длины волны люминесценции в диапазоне 550–950 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-03-00843. Исследования методом ПЭМ проведены на микроскопе LEO912 AB OMEGA в ЦКП МГУ.

\* \* \* \* \*

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Alivisatos A.P.* Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots // *Science*. 1996. V. 271. P. 933–937.
2. *Sun Q., Wang Y.A., Li L.S., Wang D., Zhu T., Xu J., Yang Ch., Li Yo.* Bright, Multicoloured Light-Emitting Diodes Based on Quantum Dots // *Nature Photonics*. 2007. V. 1. P. 717–722.
3. *Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G.* Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 8706–8715.
4. *Ivanov S.A., Nanda J., Piryatinski A., Achermann M., Balet L.P., Bezel I.V., Anikeeva P.O., Tretiak S., Klimov V.I.* Light Amplification Using Inverted Core/Shell Nanocrystals: Towards Lasing in the Single-Exciton Regime // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 10625–10630.
5. *Balet L.P., Ivanov S.A., Piryatinski A., Achermann M., Klimov V.I.* Inverted Core/Shell Nanocrystals Continuously Tunable between Type-I and Type-II Localization Regimes // *Nano Lett.* 2004. V. 4. P. 1485–1488.
6. *Kim S., Fisher B., Eisler H.-J., Bawendi M.* Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 11466–11467.
7. *Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P.* Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 12700–12706.
8. *Talapin D.V., Nelson J.H., Shevchenko E.V., Aloni Sh., Sadtler B., Alivisatos A.P.* Seeded Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Nanoheterostructures with Rod and Tetrapod Morphologies // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 2951–2959.
9. *Milliron D.J., Hughes S.M., Cui Y., Manna L., Li J., Wang L.-W., Alivisatos A.P.* Colloidal Nanocrystal Heterostructures with Linear and Branched Topology // *Nature*. 2004. V. 430. P. 190–195.
10. *Kanaras A.G., Sonnichsen C., Liu H., Alivisatos A.P.* Controlled Synthesis of Hyperbranched Inorganic Nanocrystals with Rich Three-Dimensional Structures // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 2164–2167.
11. *Muller J., Lupton J.M., Lagoudakis P.G., Schindler F., Koeppe R., Rogach A.L., Feldmann J., Talapin D.V., Weller H.* Wave Function Engineering in Elongated Semiconductor Nanocrystals with Heterogeneous Carrier Confinement // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 2044–2049.
12. *Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X.* Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 2854–2860.
13. *Donega C.M., Koole R.* Size Dependence of the Spontaneous Emission Rate and Absorption Cross Section of CdSe and CdTe Quantum Dots // *J. Phys. Chem.* 2009. V. 113. P. 6511–6520.
14. *Kucur E., Boldt F.M., Cavaliere-Jaricot S., Ziegler J., Nann Th.* Quantitative Analysis of Cadmium Selenide Nanocrystal Concentration by Comparative Techniques // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. P. 8987–8993.
15. *Schmelz O., Mews A., Basche Th., Herrmann A., Mullen K.* Supramolecular Complexes from CdSe Nanocrystals and Organic Fluorophors // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 2861–2865.



16. *Striolo A., Ward J., Prausnitz J.M., Parak W.J., Zanchet D., Gerion D., Milliron D., Alivisatos A.P.* Molecular Weight, Osmotic Second Virial Coefficient, and Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 5500–5505.
  17. *Vasiliev R.B., Dirin D.N., Sokolikova M.S., Dorofeev S.G., Vitukhnovsky A.G., Gaskov A.M.* Growth of Near-IR Luminescent Colloidal CdTe/CdS Nanoheterostructures Based on CdTe tetrapods // *Mend. Comm.* 2008. V. 19. P. 128–130.
  18. *Дурин Д.Н., Васильев Р.Б., Соколикowa М.С., Гаськов А.М.* Синтез, морфология и оптические свойства коллоидных наногетероструктур CdTe/CdSe и CdTe/CdS на основе тетраподов CdTe // *Неорганические материалы.* 2011. Т. 47. С. 1–6.
  19. *Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsova T.A.* Synthesis and Optical Properties of PbSe and CdSe Colloidal Quantum Dots Capped with Oleic Acid // *Mend. Comm.* 2004. V. 14. P. 169–171.
  20. *Fiore A., Mastria R., Lupo M.G., Lanzani G., Giannini C., Carlino E., Morello G., De Giorgi M., Li Y., Cingolani R., Manna L.* Tetrapod-Shaped Colloidal Nanocrystals of II–VI Semiconductors Prepared by Seeded Growth // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 2274–2282.
  21. *Yan Y., Al-Jassim M.M., Jones K.M., Wei S.H., Zhang S.B.* Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. P. 1461–1463.
  22. *Klimov V.I.* Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 6112–6123.
  23. *Jasieniak J., Smith L., Embden J., Mulvaney P., Califano M.* Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 19468–19474.
  24. *Adachi S., Kimura T., Suzuki N.* Optical Properties of CdTe: Experiment and Modeling // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. P. 3435–3441.
  25. *Ninomiya S., Adachi S.* Optical Properties of Cubic and Hexagonal CdSe // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. P. 4681–4689.
  26. *Ninomiya S., Adachi S.* Optical Properties of Wurtzite CdS // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. P. 1183–1190.
  27. *Wei S.-H., Zhang S.B.* Structure Stability and Carrier Localization in CdX (X = S, Se, Te) Semiconductors // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 6944–6947.
  28. *Leatherdale C.A., Woo W.-K., Mikulec F.V., Bawendi M.G.* On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 7619–7622.
  29. *Borchert H., Talapin D. V., Gaponik N., McGinley C., Adam S., Lobo A., Moller Th., Weller H.* Relations between the Photoluminescence Efficiency of CdTe Nanocrystals and Their Surface Properties Revealed by Synchrotron XPS // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 9660–9668.
  30. *Piryatinski A., Ivanov S.A., Treiak S., Klimov V.I.* Effect of Quantum and Dielectric Confinement on the Exciton-Exciton Interaction Energy in Type II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 108–115.
-