

МРНТИ 29.19.22
Научная статья

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-156-3-130-146>

Сравнительное исследование состава, состояния поверхности и оптических свойств коллоидных нанопластин CdSe

Кошкинбаев Е.Г.* , Кылышбаев Б.Д. , Оспанова А.К. , Дауренбекова Р.К. ,
Омирова Н.И. , Жаңылысов К.Б. , Дауренбеков Д.Х. 

Институт физико-технических наук Евразийского национального университета
имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

E-mail: koshkinbayev_yeg@enu.kz, baglan.0301@gmail.com, aygerim-ospanova-00@mail.ru,
daurenbekova_rk@enu.kz, omirova21@gmail.com, zh.keleshek@gmail.com,
daurenbekov_dkh_1@enu.kz

Аннотация. Разработка подходов к управлению толщиной, структурной однородностью и химическим состоянием поверхности CdSe-нанопластин актуальна для получения материалов с заданными и воспроизводимыми спектроскопическими характеристиками. В работе проведено сравнительное исследование CdSe НПЛ, полученных методом постепенного нагревания с использованием предварительно синтезированного миристата кадмия и методом горячей инъекции селеноорганического прекурсора в реакционную среду, содержащую ацетат кадмия и олеиновую кислоту. Показано, что два синтетических маршрута приводят к образцам, различающимся по толщинному составу, оптическим характеристикам и состоянию поверхности. При постепенном нагревании конечный продукт представлен преимущественно НПЛ толщиной 4 монослоя (ML) с небольшой долей 3 ML, тогда как при горячей инъекции преобладают НПЛ толщиной 3 ML. Основные особенности рентгеновских дифрактограмм обоих образцов согласуются со структурой CdSe типа цинковой обманки, при этом образец, полученный методом постепенного нагревания, характеризуется более широкими и менее разрешёнными дифракционными особенностями. Наиболее существенное различие выявлено в элементном составе очищенных продуктов: атомное отношение Cd/Se составляет 4,9 для образца, синтезированного с использованием миристата кадмия, и 1,2 для образца, полученного методом горячей инъекции. Значительный избыток кадмия в первом образце в совокупности с особенностями FTIR-спектра указывает на вероятное присутствие остаточного Cd-содержащего карбоксилатного компонента. Полученные результаты показывают, что использование двух различающихся синтетических схем сопровождается различиями в толщинном

Поступила 30.07.2026. После доработки 11.09.2026. Принята к печати 11.09.2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

составе, спектроскопических свойствах, состоянии поверхности и химической чистоте конечных продуктов.

Ключевые слова: нанопластины CdSe, коллоидный синтез, карбоксилатные лиганды, химия поверхности, ИК-спектроскопия, оптические свойства.

Введение

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы – класс материалов, в которых оптика управляется эффектом квантового размерного ограничения: меняя размер и форму кристалла, можно сдвигать ширину запрещённой зоны и спектральное положение переходов, не меняя химический состав [1,2]. Синтез идёт в растворе, стоит недорого и совместим с гибкими подложками. По этим причинам такие материалы рассматривают как перспективную элементную базу оптоэлектроники – светоизлучающих устройств, дисплеев, фотодетекторов и лазерных сред [2,3].

Особое место среди коллоидных нанокристаллов занимают нанопластины (nanoplatelets, NPLs), их же называют коллоидными квантовыми ямами. Морфология у них резко квазидвумерная: толщина задаётся целым числом атомных монослоёв, а латеральные размеры превышают её на порядок и более [4,5]. При такой геометрии квантовое ограничение действует практически только вдоль нормали к плоскости пластины, и отсюда вырастает целый набор характерных оптических свойств. Положение экситонных переходов однозначно определяется толщиной и не зависит от латеральных размеров; в спектрах поглощения виден характерный дублет переходов с участием подзон тяжёлых (HH) и лёгких (LH) дырок [4,6]. Энергия связи экситона в нанопластинах CdSe достигает 130–320 мэВ – примерно на порядок больше, чем в объёмном материале, – поэтому экситонные эффекты устойчивы и при комнатной температуре [6]. К этому добавляются исключительно узкая полоса фотолюминесценции (полуширина менее 40 мэВ) и быстрая, за единицы наносекунд, излучательная рекомбинация, связанная с эффектом гигантской силы осциллятора (giant oscillator strength) [7,8]. Сочетание дискретно перестраиваемой энергии переходов, узкополосной фотолюминесценции и высокой скорости излучательной рекомбинации делает нанопластины CdSe перспективными для применения в узкополосных люминофорах, светодиодах с управляемым цветом излучения, низкопороговых лазерных структурах и быстрых сцинтилляторах [9]. Реализация этих преимуществ на практике требует получения материала с воспроизводимой толщиной, контролируемой морфологией и высоким квантовым выходом фотолюминесценции.

По ряду направлений область коллоидных нанопластин CdSe уже достигла зрелости. Физика квантового ограничения количественно описывается моделью квантовой ямы с конечными потенциальными барьерами [4,6]. Проработан и механизм латерального роста: установлена внутренняя неустойчивость роста, ведущая к квазидвумерным структурам [10], прямыми *in situ*-измерениями рентгеновского рассеяния опровергнут темплатный механизм [11], описано синергетическое действие короткоцепочечных и длинноцепочечных карбоксилатов при формировании зрелых пластин [12]. Роль лигандов при этом признана одним из ключевых факторов и для морфологии, и для оптики получаемого продукта [12,13].

Из длинноцепочечных карбоксилатов в коллоидном синтезе нанопластин CdSe часто применяют мирилат и олеат кадмия. Мирилат содержит насыщенную линейную углеводородную цепь C14, тогда как олеат характеризуется более длинной цепью C18:1 с двойной связью в *цис*-конфигурации, обуславливающий его изгиб. Для соответствующих карбоксилатов кадмия показано, что природа углеводородной цепи и способ приготовления прекурсора связаны с его надмолекулярной организацией и кинетикой растворения; особенно выражен этот эффект для олеата кадмия, различия в структуре которого могут приводить к формированию нанопластин разной толщины и морфологии [14]. Кроме того, плотность упаковки поверхностных лигандов и возникающие стерические ограничения способны влиять на латеральный рост и геометрию нанопластин CdSe [15].

В литературе синтез НПЛ CdSe преимущественно представлен двумя основными подходами: методом постепенного нагревания реакционной смеси, содержащей длинноцепочечный карбоксилат кадмия и элементарный селен с последующим добавлением уксуса кадмия, и методом горячей инъекции растворимого

селеноорганического прекурсора в реакционную среду, содержащую соединения кадмия [14,16–18]. Оба подхода ранее широко применялись для получения НПЛ различной толщины, а в ряде исследований использовались параллельно для синтеза серий образцов с заданными оптическими характеристиками [19].

В недавней работе Wagnon и соавт. было систематически исследовано влияние природы длинноцепочечного карбоксилата кадмия и способа его предварительного получения на синтез CdSe-нанопластин [14]. Авторы сравнили миристан и олеат кадмия, приготовленные несколькими способами, и показали, что различия в надмолекулярной структуре прекурсоров определяют кинетику их растворения и, как следствие, толщину и морфологию формирующихся нанопластин. При этом во всех случаях использовался один и тот же маршрут синтеза НПЛ, поэтому влияние способа получения карбоксилатного прекурсора рассматривалось независимо от возможных различий между принципиально разными схемами введения селена и формирования кадмиевого прекурсора в реакционной среде.

Таким образом, несмотря на значительный объем исследований, систематическое сопоставление метода постепенного нагревания с предварительно синтезированным карбоксилатом кадмия и метода горячей инъекции, при котором олеат кадмия образуется непосредственно в реакционной среде, проводилось значительно реже. Особый интерес представляет сравнение этих маршрутов не только с точки зрения толщины и морфологии НПЛ, но также их элементного состава, состояния поверхности и спектроскопических свойств.

В настоящей работе сравниваются квазидвумерные наноструктуры CdSe, полученные двумя синтетическими маршрутами. Первый основан на постепенном нагревании смеси предварительно синтезированного миристана кадмия и элементарного селена в 1-октадецене с последующим добавлением ацетата кадмия. Второй представляет собой горячую инъекцию селеноорганического прекурсора в систему ацетат кадмия–олеиновая кислота–ODE, в которой олеат кадмия формируется непосредственно в реакционной среде в присутствии остаточного ацетата кадмия.

В данной работе отнесение полученных коллоидных CdSe-нанокристаллов к соответствующим толщинным популяциям НПЛ основано на характерных положениях HH- и LH-экситонных переходов, хорошо установленных для CdSe НПЛ в литературе [4,5,17,19]. При этом прямое микроскопическое определение латеральной морфологии исследованных образцов не проводилось.

Цель работы заключается в сравнительном исследовании состава, состояния поверхности и спектроскопических свойств НПЛ CdSe, полученных двумя различными синтетическими маршрутами, а также в выявлении характерных различий конечных продуктов. Следует отметить, что рассматриваемые синтетические маршруты различаются одновременно по нескольким параметрам, включая природу кадмиевого и селенового прекурсоров, состав карбоксилатной координационной сферы, способ введения селена и температурно-временной режим. Поэтому настоящее сравнение не направлено на выделение вклада каждого из этих факторов по отдельности, а рассматривает совокупный результат применения двух различных синтетических схем.

Методология

Реактивы. 1-октадецен (ODE, 90 %), оксид кадмия (CdO , $\geq 99,99$ %), дигидрат ацетата кадмия ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98 %), миристиновая кислота (≥ 98 %), олеиновая кислота (OA, 90 %), селен (Se, порошок, 100 mesh, 99,5 %), триоктилфосфин (TOP, 90 %) были приобретены у компании Sigma-Aldrich. Гексан (хч), гептан (эталонный), ацетон (ос.ч), изопропанол (хч) были приобретены у компании ЭКОС-1.

Приготовление прекурсоров. Раствор TOP-Se (1 М) готовили растворением порошкового селена в триоктилфосфине из расчёта 0,079 г (1,0 ммоль) Se на 1,0 мл TOP; растворение вели в инертной атмосфере при перемешивании до полного исчезновения тёмного осадка. Миристан кадмия $\text{Cd}(\text{Myr})_2$ синтезировали заранее, отдельно от основного синтеза, по методике [19] с незначительными модификациями: оксид кадмия (2,56 г, 20 ммоль) и миристиновую кислоту (11 г, 48 ммоль) дегазировали, затем нагревали под инертной атмосферой аргона до ≈ 200 °С до полного растворения оксида кадмия и образования прозрачного раствора. Затем реакционную смесь остужали и при температуре около 96–97 °С добавляли 10 мл гептана и выдерживали при этой температуре 5 минут. После этого реакционную массу немедленно в горячем

виде пропускали через фильтр для отделения непрореагировавшего оксида кадмия. В отфильтрованную реакционную массу добавляли 20 мл изопропанола при температуре 80 °С для осаждения $\text{Cd}(\text{Myr})_2$ и отделяли от супернатанта фильтрованием. Осадок многократно промывали изопропанолом и высушивали в бумажном фильтре. Высушенный продукт измельчали до порошкообразного состояния и использовали для дальнейшего синтеза НПЛ CdSe.

Синтез нанопластин CdSe по методике А (постепенное нагревание с последующим добавлением ацетата кадмия). Методику синтеза адаптировали из работы [19] с незначительными модификациями. Мирилат кадмия $\text{Cd}(\text{Myr})_2$ (340 мг, 0,60 ммоль), порошковый селен (24 мг, 0,30 ммоль) и 25 мл 1-октадецена загружали в трёхгорлую колбу объемом 50 мл, дегазировали при комнатной температуре 20 минут и затем переводили под аргон. После этого устанавливали температуру нагрева на 230 °С. При достижении температуры около 203-205 °С, когда раствор приобретал насыщенную оранжевую окраску, в реакционную массу быстро вводили порошок дигидрата ацетата кадмия (110 мг, 0,41 ммоль). Смесь грели при температуре 230 °С в течение 15 минут и затем охлаждали. При понижении температуры до 150 °С в реакционную смесь добавляли 0,5 мл олеиновой кислоты для стабилизации нанопластин. Затем смесь дальше охлаждали до комнатной температуры.

Синтез нанопластин CdSe по методике Б (горячая инжекция селеносодержащего прекурсора). Методику синтеза адаптировали из работы [18] с незначительными изменениями. Дигидрат ацетата кадмия (133 мг, 0,5 ммоль), олеиновую кислоту (80 мкл, 0,25 ммоль) и 10 мл 1-октадецена загружали в колбу объемом 25 мл и дегазировали при температуре 90 °С в течение 1 часа под аргоном. Реакционную смесь нагревали до 160 °С и вводили 125 мкл 1 М раствора TOP-Se, предварительно разбавленного 250 мкл ODE методом быстрой инжекции. Затем температуру поднимали до 200 °С и выдерживали в течение 1 часа. По окончании роста реакционную смесь остужали до комнатной температуры, при этом при температуре около 150 °С добавляли 1 мл олеиновой кислоты.

Очистка полученных образцов. Для обеспечения сопоставимости конечных продуктов образцы, полученные по методикам А и Б, очищали по одинаковой процедуре. После завершения синтеза и охлаждения реакционной смеси к ней добавляли ацетон в объёмном соотношении реакционная смесь: ацетон = 1:1. Полученную смесь центрифугировали при 5000 об./мин в течение 8 мин. Надосадочную жидкость удаляли, а осадок редиспергировали в 10 мл гексана. Затем к полученной дисперсии добавляли 10 мл ацетона и повторно центрифугировали при 5000 об./мин в течение 8 мин. После удаления надосадочной жидкости конечный осадок редиспергировали в 10 мл гексана. Таким образом, для обоих образцов проводили два последовательных цикла осаждения и центрифугирования по одинаковому протоколу.

Характеризация образцов. Спектры поглощения в УФ-видимой области регистрировали на двулучевом спектрофотометре JASCO V-770 в диапазоне 300–800 нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) снимали на спектрофлуориметре Solar CM 2203 (спектральный диапазон 200–800 нм). При регистрации спектров полоса пропускания монохроматоров возбуждения и регистрации составляла 3 нм. Точность установки длины волны составляет $\pm 0,4$ нм, воспроизводимость – $\pm 0,2$ нм. Шаг сканирования был установлен – 0.1 нм. Образцы были в виде гексановых золь. Измерения проводились в кварцевых кюветах с оптическим путём 1 см. Значения полной ширины полос фотолюминесценции на полувысоте (FWHM) определяли в программе OriginPro посредством аппроксимации основных экситонных полос функцией Гаусса. Верхнюю границу диапазона сканирования спектров ВФЛ выбирали с учётом длины волны регистрации фотолюминесценции, сохраняя спектральный отступ для предотвращения попадания рассеянного возбуждающего излучения в канал регистрации.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре D6 PHASER (Bruker AXS GmbH, Карлсруэ, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) при мощности 600 Вт в диапазоне $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Для проведения измерений гексановые дисперсии НПЛ наносили на подложку и высушивали до образования плёнки. В качестве эталона использовали положения дифракционных рефлексов объёмного CdSe кубической модификации типа цинковой обманки согласно базе Powder Diffraction File, PDF No. 19-0191.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье JASCO FT/IR-4700 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения ATR PRO ONE. Гексановые золи

НПЛ непосредственно наносили на кристалл ATR и выдерживали до испарения растворителя, после чего регистрировали спектры образовавшихся пленок.

Элементный состав НПЛ определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО, TXRF) на спектрометре S2 Picofox (Bruker, Берлин, Германия) с использованием $\text{Mo K}\alpha$ -излучения при напряжении 50 кВ). Золи НПЛ наносили на сапфировые подложки и высушивали, после чего определяли абсолютные массы элементов в полученных сухих образцах.

Результаты и обсуждение

Для установления особенностей формирования НПЛ CdSe при различных способах синтеза была исследована эволюция спектров оптического поглощения реакционных смесей. В первую очередь был рассмотрен синтез по методике А (рис. 1а), основанный на постепенном нагревании смеси $\text{Cd}(\text{Myr})_2$ – Se – ODE с последующим введением дигидрата ацетата кадмия. Отбор проб на различных стадиях реакции позволил проследить изменения оптического поглощения системы в процессе формирования НПЛ CdSe. Временные метки на рисунке 1а отсчитывали от момента начала нагревания реакционной смеси после завершения стадии дегазации. На 13 минуте нагревания при температуре около 203-205 °С в реакционную смесь вводили быстро дигидрат ацетата кадмия.

На 12 минуте реакции в спектре появляется слабо выраженная полоса с максимумом около 520 нм. После введения ацетата кадмия на 15 минуте при 210 °С данная спектральная особенность смещается в длинноволновую область, формируя широкую полосу с максимумом около 550 нм. При дальнейшем нагревании в спектрах начинают проявляться полосы около 511 и 481 нм, характерные для экситонных переходов НПЛ CdSe с толщиной 4 ML [20]. После добавления олеиновой кислоты эти полосы становятся более интенсивными, узкими и лучше разрешенными, что указывает на дальнейшее формирование и стабилизацию популяции НПЛ.

Одновременно с полосами при 511 и 481 нм в конечном спектре наблюдается слабо выраженная особенность около 463 нм, которую предварительно можно отнести к НН экситонному переходу НПЛ CdSe толщиной 3 ML [19,20]. Согласно литературным данным, второй экситонный переход таких НПЛ должен располагаться в области около 436 нм, однако в исследуемом спектре он не разрешается, вероятно, вследствие низкой концентрации данной фракции и наложения на общий фон поглощения.

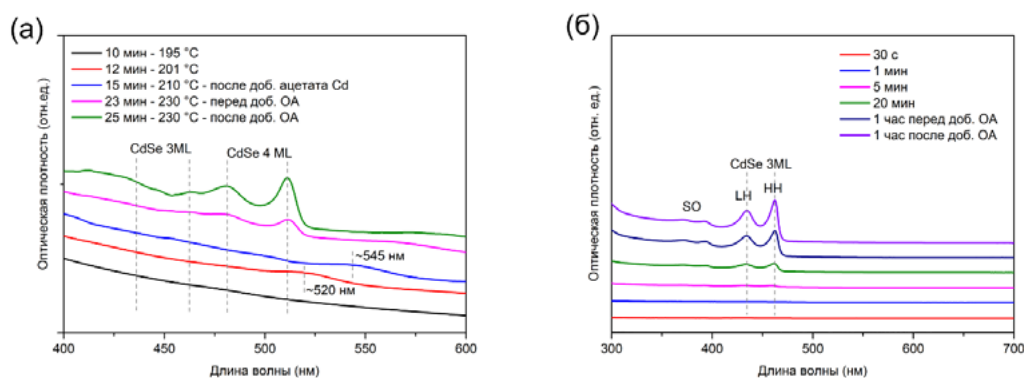


Рисунок 1. Эволюция спектров оптического поглощения в процессе синтеза коллоидных НПЛ CdSe: (а) по методике А (постепенное нагревание с последующим добавлением $\text{Cd}(\text{OAc})_2$); (б) по методике Б (горячая инъекция селеносодержащего прекурсора)

Таким образом, эволюция спектров поглощения указывает на многостадийный характер формирования НПЛ CdSe при постепенном нагревании. На ранней стадии реакции, ещё до введения ацетата кадмия, вероятно, образуются промежуточные CdSe-содержащие зародыши или квазисферические квантовые точки, проявляющиеся в виде слабой широкой полосы около 520 нм. Отнесение данной особенности к квантовым

точкам согласуется с литературными данными для квазисферических CdSe- и Mn-допированных CdSe-КТ, у которых первый экситонный максимум поглощения наблюдался в области около 520 нм [21]. После добавления $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается дальнейший рост этих частиц, сопровождающийся смещением полосы в область около 550 нм, что может свидетельствовать о росте промежуточных частиц. Возможность такого отнесения также подтверждается данными для сферических CdSe-КТ, у которых первый экситонный максимум поглощения зарегистрирован при 548 нм [22]. При последующем повышении температуры происходит формирование двумерных НПЛ преимущественно толщиной 4 ML, тогда как небольшая доля продукта представлена НПЛ толщиной 3 ML. Добавление олеиновой кислоты, по-видимому, способствует дальнейшему росту и коллоидной стабилизации сформированных НПЛ, что проявляется в увеличении интенсивности и улучшении разрешения их экситонных полос.

Эволюцию оптического поглощения реакционной смеси при синтезе НПЛ CdSe методом горячей инъекции исследовали по спектрам проб, отобранных через 30 с, 1, 5 и 20 мин после введения прекурсора селена, а также после завершения часовой стадии роста до и после добавления олеиновой кислоты (рис. 1б). Раствор TOP-Se быстро вводили при 160 °C в смесь $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – OA – ODE, после чего температуру повышали до 200 °C и выдерживали реакционную смесь в течение 1 ч.

В спектрах проб, отобранных через 30 секунд и 1 минуты после инъекции, выраженные полосы поглощения в видимой области не наблюдаются. Это может указывать на низкую концентрацию сформировавшихся CdSe-нанокристаллов либо на отсутствие на данной стадии достаточно однородной популяции частиц с разрешёнными экситонными переходами. Через 5 мин в спектре появляются слабые особенности около 436 и 463 нм, соответствующие по литературным данным лёгко-дырочному (LH) и тяжёло-дырочному (HH) экситонным переходам НПЛ CdSe толщиной 3 ML [18–20].

После выдерживания реакционной смеси при 200 °C в течение 1 часа обе экситонные полосы становятся значительно более выраженными. Максимум около 436 нм относится к LH-переходу, а более интенсивный максимум около 463 нм – к HH-переходу. В коротковолновой области спектра также наблюдаются слабые особенности приблизительно при 370–395 нм, которые могут быть связаны с переходами из спин-орбитально расщеплённой валентной зоны (SO) [18,23]. Отсутствие выраженных полос в области около 481 и 511 нм свидетельствует о том, что при данном режиме синтеза формируются преимущественно НПЛ CdSe толщиной 3 ML.

После добавления олеиновой кислоты при охлаждении положения основных экситонных максимумов практически не изменяются, однако полосы LH и HH становятся более интенсивными и лучше разрешёнными. Поскольку олеиновую кислоту вводили уже после завершения часовой стадии роста, эти изменения, вероятнее всего, связаны с дополнительной пассивацией и коллоидной стабилизацией поверхности сформированных НПЛ.

Таким образом, в условиях горячей инъекции формируется преимущественно популяция НПЛ CdSe толщиной 3 ML, тогда как при синтезе по методике А наблюдается одновременное образование НПЛ толщиной 3 и 4 ML с преобладанием более толстых пластинок. Эти различия могут быть обусловлены совокупным влиянием способа введения селенового прекурсора, температурно-временного режима и состава карбоксилатной координационной сферы кадмия. Общей особенностью обоих методов является присутствие ацетата кадмия: в методике А $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вводят непосредственно в процессе нагревания реакционной смеси, тогда как при горячей инъекции его загружают в реакционную колбу до начала синтеза. При этом во втором случае ацетат кадмия используется в мольном избытке относительно олеиновой кислоты. Поскольку количество олеиновой кислоты недостаточно для полного превращения всего прекурсора кадмия в диолеат кадмия, в реакционной среде, вероятно, одновременно присутствуют олеатные и ацетатные формы кадмия, а также смешанные ацетат-олеатные комплексы. Согласно литературным данным, сочетание длинно- и короткоцепочечных карбоксилатов является важным кинетическим фактором формирования НПЛ CdSe: ацетатные лиганды изменяют реакционную способность прекурсора кадмия и совместно с длинноцепочечными карбоксилатами способствуют росту боковых граней НПЛ [10–12]. Вместе с тем различие в распределении конечных продуктов по толщине, вероятно, определяется не одним фактором, а совместным влиянием природы длинноцепочечного карбоксилата, соотношения карбоксилатных форм

кадмия, способа подачи прекурсора селена и температурного режима синтеза. Выявленные различия далее рассмотрены на основании непосредственного сопоставления спектров оптического поглощения конечных продуктов, полученных двумя методами (рис. 2).

Для образца, полученного методом горячей инъекции (методика Б), наблюдаются две интенсивные и хорошо разрешённые полосы при 435 и 463 нм, соответствующие ЛН- и НН-переходам 3 ML НПЛ. В спектре образца, синтезированного по методике А, основными являются полосы при 481 и 511 нм, характерные для 4 ML НПЛ, тогда как слабая особенность около 463 нм указывает на присутствие небольшой доли 3 ML пластинок. Следовательно, спектры конечных продуктов подтверждают более узкое распределение по толщине для образца горячей инъекции и более выраженную неоднородность образца, полученного методом постепенного нагревания. При этом анализ временной эволюции спектров показывает различие путей формирования продукта: в методике А появлению экситонных полос НПЛ предшествует образование предполагаемых квазисферических нанокристаллов CdSe, часть которых, по-видимому, не подвергается полному растворению или переработке в процессе дальнейшего роста и может сохраняться в реакционной смеси до завершения синтеза. При последующей очистке такие частицы, вероятно, отделяются от НПЛ в ходе центрифугирования и удаляются вместе с надосадочной фракцией. В случае горячей инъекции первые разрешённые спектральные особенности сразу соответствуют 3 ML НПЛ, без наблюдаемой промежуточной стадии накопления квазисферических частиц.

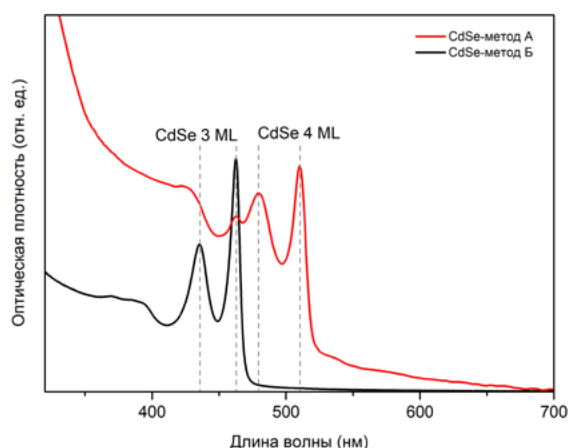


Рисунок 2. Спектры оптического поглощения конечных продуктов синтеза НПЛ CdSe, полученных методом постепенного нагревания (методика А) и методом горячей инъекции TOP-Se (методика Б).

Примечание: пунктирными линиями отмечены положения характерных экситонных переходов соответствующих популяций НПЛ CdSe.

Для установления фазового состава и выявления возможных различий в кристаллической структуре образцы CdSe-А и CdSe-Б были исследованы методом рентгеновской дифракции. Полученные дифрактограммы вместе с эталонными положениями рефлексов объёмного CdSe кубической модификации типа цинковой обманки представлены на рис. 3.

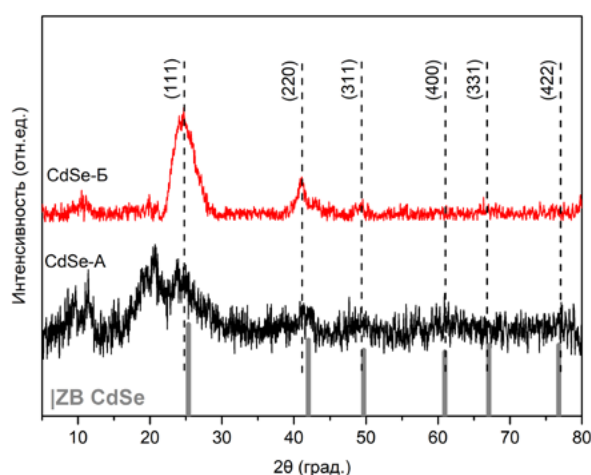


Рисунок 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов НПЛ CdSe.

Примечание: вертикальными штрихами показаны положения рефлексов объёмного CdSe со структурой zinc blende согласно ICDD PDF No. 19-0191.

Для обоих образцов наблюдаются широкие дифракционные максимумы, характерные для нанокристаллических материалов с выраженной анизотропией размеров. Наиболее интенсивный максимум в области $2\theta \approx 24\text{--}25^\circ$ соответствует отражению (111), а максимум около 41° относится к отражению (220) CdSe с кубической структурой типа цинковой обманки. В высокоугловой области наблюдаются значительно более слабые особенности вблизи положений рефлексов (311), (400), (331) и (422). Таким образом, совокупность основных дифракционных особенностей образца CdSe-Б согласуется с формированием CdSe со структурой типа цинковой обманки. Дифрактограмма CdSe-A характеризуется существенно более широкими и менее разрешёнными особенностями, а также заметно более низким отношением сигнал/шум. В связи с этим надёжная идентификация слабых высокоугловых рефлексов для данного образца затруднена, и их положение и интенсивность не использовались для детальной структурной интерпретации. В низкоугловой части дифрактограммы CdSe-A наблюдается широкая сложная полоса в области приблизительно $18\text{--}27^\circ$, тогда как особенность около положения отражения (220) выражена значительно слабее, чем для CdSe-Б. Более широкая форма дифракционных особенностей CdSe-A качественно согласуется с большей неоднородностью данного образца, выявляемой по оптическим спектрам, однако с учётом низкого отношения сигнал/шум рентгенодифракционные данные сами по себе не позволяют количественно оценить степень этой неоднородности.

Следует отметить, что положения экспериментальных максимумов не полностью совпадают с эталонными положениями рефлексов объёмного CdSe. При этом размерное уширение, характерное для нанокристаллических материалов, прежде всего определяет ширину дифракционных максимумов и само по себе не является достаточным объяснением их систематического смещения. Наблюдаемое отклонение положений максимумов может быть связано с деформацией кристаллической решётки, поверхностными напряжениями и другими особенностями нанокристаллического состояния, а также с систематическими факторами экспериментальной регистрации. Однако значительное уширение и перекрытие дифракционных особенностей, особенно для CdSe-A, не позволяют на основании имеющихся данных надёжно определить параметры и симметрию возможного искажения решётки. Поэтому в настоящей работе наблюдаемые смещения не рассматриваются как самостоятельное доказательство образования определённой искажённой модификации CdSe.

Дополнительная широкая особенность наблюдается в области $2\theta \approx 20\text{--}21^\circ$. В литературе для CdSe НПЛ обсуждалось появление интенсивности в данной области, в том числе в связи с формально запрещённым

для идеальной кубической решётки отражением (110) при нарушении симметрии структуры [24]. Однако в исследованных нами дифрактограммах эта особенность является широкой и частично перекрывается с областью основного отражения (111), а для CdSe-A её анализ дополнительно осложняется низким отношением сигнал/шум. Поэтому её однозначное индексирование как отражения (110) на основании имеющихся данных представляется недостаточно обоснованным. Соответственно, данная особенность не используется нами в качестве доказательства тетрагонального искажения структуры CdSe.

Значительное уширение основных рефлексов по сравнению с объёмным CdSe является ожидаемым для нанокристаллического материала с малыми размерами когерентно рассеивающих областей. Для квазидвумерных нанокристаллов форма и ширина рефлексов дополнительно могут зависеть от выраженной анизотропии размеров и преимущественной ориентации частиц в высушенной плёнке [24]. Однако разделение вкладов размерного эффекта, текстуры и деформации решётки потребовало бы более детального структурного анализа и не проводилось в рамках настоящей работы.

Кроме основных дифракционных особенностей CdSe, для обоих образцов наблюдается широкий низкоугловой сигнал в области $2\theta \approx 9-11^\circ$, наиболее выраженный для CdSe-A. Данная особенность не соответствует разрешённым рефлексам объёмной решётки CdSe. Для плёнок CdSe НПЛ в литературе описано появление малоугловых рефлексов, связанное с регулярной укладкой пластинок и периодичностью, определяемой толщиной неорганического слоя и лигандной оболочки [25]. Вместе с тем хорошо упорядоченные стопки обычно характеризуются последовательностью гармонических малоугловых отражений. В исследованных нами образцах наблюдается только одна широкая особенность без отчётливой серии гармоник, поэтому её нельзя считать однозначным свидетельством регулярной стопочной упаковки. Данный сигнал может быть связан с ближним межчастичным или лигандным порядком, однако для установления его происхождения необходимы специальные малоугловые рентгеновские исследования.

Таким образом, основные особенности рентгеновских дифрактограмм обоих образцов согласуются со структурой CdSe типа цинковой обманки. Для CdSe-B основные рефлексы выражены значительно более отчётливо, тогда как дифрактограмма CdSe-A характеризуется более широкими особенностями и существенно меньшим отношением сигнал/шум. Наблюдаемые смещения и дополнительные низкоугловые особенности свидетельствуют о том, что структура и организация исследованных нанокристаллических образцов отличаются от идеального объёмного CdSe, однако имеющиеся XRD-данные недостаточны для однозначного установления характера и симметрии возможного искажения кристаллической решётки.

Выявленные различия в толщине и структурной однородности НПЛ должны отражаться на их излучательных свойствах. В связи с этим для образцов CdSe-A и CdSe-B были зарегистрированы спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции, представленные на рис. 4.

Выявленные различия в толщине НПЛ отражаются на их излучательных свойствах. На рис. 4а представлены спектры фотолюминесценции образцов CdSe-A и CdSe-B, зарегистрированные при возбуждении в области ЛН-перехода. Для CdSe-A максимум фотолюминесценции расположен при 513 нм, а значение FWHM, составляет 11,1 нм. Для CdSe-B максимум наблюдается при 465 нм при FWHM 9,5 нм. Полученные значения характеризуют оба образца достаточно узкими экситонными полосами фотолюминесценции, при этом небольшое различие FWHM не рассматривается как показатель большей однородности одного образца по сравнению с другим.

Спектр фотолюминесценции CdSe-B характеризуется узкой и почти симметричной экситонной полосой без выраженного длинноволнового вклада. В спектре CdSe-A, наряду с основной полосой при 513 нм, наблюдается слабое широкое излучение в области приблизительно 560–630 нм. Оно может быть связано с рекомбинацией через поверхностные или дефектные состояния, однако его однозначная природа не может быть установлена только по стационарному спектру фотолюминесценции.

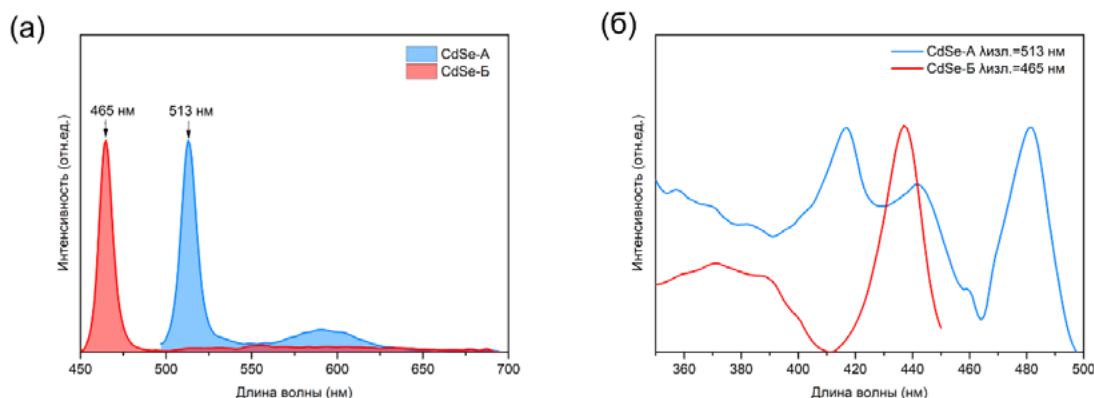


Рисунок 4. Спектры фотолюминесценции (а) и возбуждения фотолюминесценции (б) НПЛ CdSe-A и CdSe-Б.

Примечание: спектры фотолюминесценции зарегистрированы при возбуждении в области перехода с участием лёгких дырок (LH), а спектры возбуждения фотолюминесценции – при длинах волн регистрации 513 нм для CdSe-A и 465 нм для CdSe-Б.

Спектры возбуждения фотолюминесценции представлены на рис. 4б. Для образца CdSe-A при регистрации фотолюминесценции на длине волны 513 нм в спектре возбуждения наблюдаются максимумы при 417, 442 и 481 нм, а также слабая особенность около 460 нм. Максимум при 481 нм соответствует LH-переходу преобладающих НПЛ толщиной 4 ML. Более высокоэнергетическая полоса при 417 нм может быть связана с SO-экситонным переходом. Для 4 ML CdSe НПЛ ранее было показано, что энергетическое расщепление между HH- и SO-экситонами составляет около 0,48 эВ и слабо зависит от толщины НПЛ, что соответствует положению SO-перехода примерно в области 427–428 нм при HH-переходе около 513 нм [23]. Наблюдаемое смещение полосы до 417 нм может быть связано с особенностями исследуемого образца или перекрытием нескольких высокоэнергетических переходов, поэтому данное отнесение следует рассматривать как вероятное.

Особенности при 442 и 460 нм находятся вблизи LH- и HH-переходов, характерных для НПЛ толщиной 3 ML, небольшая доля которых также выявляется по спектру поглощения. Однако появление этих сигналов в спектре возбуждения фотолюминесценции, регистрируемой на полосе 4 ML НПЛ при 513 нм, не позволяет установить, обусловлены ли они передачей энергии между отдельными НПЛ различной толщины или наличием локальных участков различной толщины в пределах одних пластинок. Одного стационарного спектра возбуждения фотолюминесценции недостаточно для разграничения этих вариантов. Непосредственная проверка возможной внутрипластинчатой неоднородности потребовала бы применения локальных структурных методов, прежде всего просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения или сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с атомным разрешением, тогда как установление переноса энергии потребовало бы дополнительно временно-разрешённой спектроскопии.

Наряду со спектроскопическими различиями принципиально важным является вопрос о химическом составе и чистоте конечных продуктов, поскольку два синтетических маршрута существенно различаются природой используемых кадмий-карбоксилатных форм. В связи с этим FTIR и TXRF использовали для сопоставления состояния органической оболочки и выявления возможных остаточных Cd-содержащих компонентов.

В спектрах обоих образцов наблюдаются полосы в области валентных колебаний алифатических групп длинных углеводородных цепей (рис. 5). Полосы около 2954, 2925 и 2854 см^{-1} были отнесены соответственно к асимметричным валентным колебаниям CH_3 , асимметричным валентным колебаниям CH_2 и симметричным валентным колебаниям CH_2 , в соответствии с назначениями, приведёнными в работе [26]. Наличие этих полос подтверждает присутствие длинноцепочечных органических компонентов в

обоих образцах.

Полоса около 3005 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $=\text{C}-\text{H}$ ненасыщенной углеводородной цепи. Аналогичная полоса была идентифицирована авторами [18] в спектрах олеат-пассивированных нанокристаллов CdSe и отнесена к олеатным лигандам. В исследованных образцах она отчётливо наблюдается для CdSe-Б и проявляется как менее выраженная особенность для CdSe-А, что качественно подтверждает присутствие олеатных фрагментов в обоих образцах.

В области колебаний карбоксилатных групп наблюдаются полосы около 1573 и 1537 см^{-1} , которые были отнесены к асимметричным валентным колебаниям COO^- . Сходная полоса около 1537 см^{-1} ранее была идентифицирована в работе [18] для олеат-пассивированных нанокристаллов CdSe как асимметричное валентное колебание карбоксилатной группы. Форма этой спектральной области различается для двух образцов: в спектре CdSe-А дополнительно проявляется компонент около 1573 см^{-1} , тогда как для CdSe-Б основной минимум расположен около 1537 см^{-1} . Появление дополнительного компонента при 1573 см^{-1} в спектре CdSe-А указывает на наличие отличающегося локального окружения карбоксилатных групп. Это может быть связано с сосуществованием нескольких способов координации карбоксилатов с поверхностными атомами кадмия либо с присутствием дополнительного кадмий-карбоксилатного компонента. Однако природу полосы около 1573 см^{-1} невозможно однозначно установить только по данным FTIR.

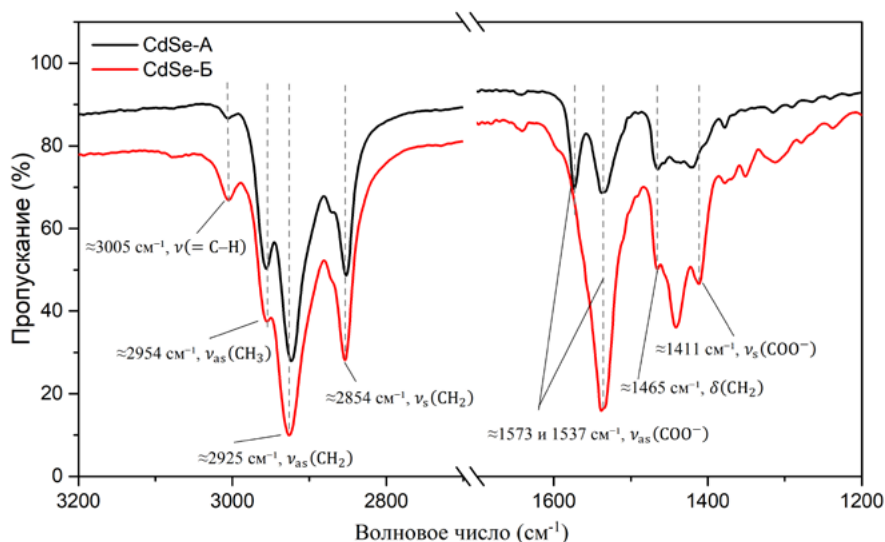


Рисунок 5. ИК-Фурье-спектры нанопластин CdSe

Полоса около 1411 см^{-1} была отнесена к симметричным валентным колебаниям COO^- . Совместное присутствие полос асимметричных колебаний COO^- около $1573\text{--}1537\text{ см}^{-1}$ и симметричного колебания около 1411 см^{-1} подтверждает наличие депротонированных карбоксилатных групп, координированных с атомами кадмия на поверхности нанопластинок либо входящих в состав остаточных кадмий-карбоксилатных соединений.

Таким образом, FTIR-спектры качественно подтверждают присутствие длинноцепочечных карбоксилатных компонентов и олеатных фрагментов в обоих образцах. Различия в форме области асимметричных колебаний COO^- свидетельствуют о различном локальном окружении карбоксилатных групп, что согласуется с различиями синтетических маршрутов и использованных кадмиевых прекурсоров. Для CdSe-А появление дополнительного компонента около 1573 см^{-1} совместимо с присутствием миристатных лигандов и, возможно, дополнительного кадмий-миристатного компонента. Однако само по себе оно не доказывает наличие отдельной фазы $\text{Cd}(\text{Myr})_2$.

FTIR-спектроскопия выявила в образце CdSe-A полосы валентных колебаний алифатических групп CH_2 и CH_3 , а также симметричных и асимметричных колебаний карбоксилатных групп COO^- , характерных для карбоксилатных соединений. Однако FTIR не позволяет однозначно определить, относятся ли эти сигналы только к поверхностным лигандам или также к свободному миристату кадмия либо другому кадмий-карбоксилатному комплексу. Для оценки возможного присутствия такой примеси методом TXRF определили содержание кадмия и селена в образцах CdSe-A и CdSe-B и рассчитали атомные отношения Cd/Se (таблица 1).

Таблица 1. Результаты TXRF-анализа образцов CdSe-A и CdSe-B: абсолютные массы и количества вещества Cd и Se, а также рассчитанные атомные отношения Cd/Se.

Образец	m(Cd), нг	m(Se), нг	n(Cd), нмоль	n(Se), нмоль	Cd/Se
CdSe-A	665,4	95,2	5,9	1,2	4,9
CdSe-B	599,1	351,0	5,3	4,4	1,2

Для образца CdSe-B отношение Cd/Se составило 1,2. По данным спектроскопии поглощения этот образец соответствует CdSe-нанопластинам толщиной 3 ML, для которых теоретическое значение составляет 1,33. Полученный результат в целом близок к ожидаемой стехиометрии, а небольшое отклонение может быть связано с погрешностью анализа, неоднородностью нанесения пробы или особенностями поверхности нанопластин.

Для образца CdSe-A отношение Cd/Se достигло 4,9, значительно превышая теоретические значения для CdSe-нанопластин толщиной 3 и 4 ML. Такой избыток кадмия не может быть обусловлен только стехиометрией НПЛ и свидетельствует о присутствии кадмийсодержащей примеси. С учётом синтетического маршрута наиболее вероятно, что эта примесь представляет собой остаточный миристенат кадмия или близкий по составу миристенатсодержащий комплекс, который мог сохраниться вследствие его ограниченной растворимости в используемых при очистке антирастворителях и совместного осаждения с нанопластинами. Поскольку оба образца подвергались одинаковой процедуре очистки, выявленное различие атомных отношений Cd/Se не может быть связано с различиями в числе циклов очистки, скорости или продолжительности центрифугирования. Поскольку TXRF определяет суммарное содержание элементов, но не их химическое состояние, данная идентификация остаётся косвенной.

Заключение

В работе показано, что синтетический маршрут получения CdSe-нанопластин следует рассматривать как совокупность взаимосвязанных химических и кинетических факторов, включающих природу прекурсоров, состав карбоксилатной координационной сферы, способ введения селена и температурно-временной режим реакции. Изменение этой совокупности условий отражается не только на спектроскопических характеристиках формирующихся нанопластин, но и на химическом составе и состоянии поверхности конечного продукта.

Полученные результаты также показывают, что спектральные признаки формирования нанопластин сами по себе не являются достаточным критерием качества синтеза. Существенное значение имеет химическая чистота выделенного продукта и сохранение остаточных компонентов прекурсоров после стадии очистки. В частности, использование предварительно синтезированных кадмий-карбоксилатных прекурсоров может сопровождаться совместным выделением Cd-содержащих органических компонентов с нанопластинами, что необходимо учитывать при интерпретации их поверхностных и элементных характеристик.

Таким образом, оптимизация синтеза CdSe-нанопластин должна быть направлена не только на получение заданного толщинного состава и требуемых оптических характеристик, но и на контроль химического состояния поверхности и эффективности удаления остаточных прекурсоров. Комплексное сочетание оптических и химико-аналитических методов представляется необходимым для корректной оценки качества получаемых CdSe-нанопластин и воспроизводимости различных синтетических подходов.

При этом исследованные синтетические маршруты одновременно различаются по нескольким параметрам, поэтому вклад каждого из них по отдельности на основании настоящего сравнения не может

быть установлен. Полученные результаты следует рассматривать как характеристику двух комплексных синтетических систем и как основу для дальнейших исследований, в которых влияние отдельных параметров синтеза может быть разделено экспериментально.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках проекта грантового финансирования, ИРН AP23490788. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов

Кошкинбаев Е.Г. – участие в формировании концепции исследования; разработка экспериментального дизайна, включая адаптацию и модификацию литературных методик синтеза; проведение синтезов; выполнение рентгенодифракционного, TXRF- и FTIR-исследований; обработка и интерпретация полученных данных; подготовка первоначального варианта рукописи.

Кылышбаев Б.Д., Оспанова А.К. и Омирова Н.И. – регистрация спектров фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и оптического поглощения; курирование и систематизация экспериментальных данных; подготовка графических материалов и визуализация результатов.

Дауренбекова Р.К. и Жаңылысов К.Б. – валидация полученных результатов; формальный анализ и участие в интерпретации экспериментальных данных.

Дауренбеков Д.Х. – разработка общей концепции исследования; предоставление ресурсов и экспериментальной инфраструктуры; научное руководство; администрирование проекта; критический пересмотр и редактирование рукописи; привлечение финансирования.

Все авторы приняли участие в обсуждении результатов, ознакомились с окончательной версией рукописи, одобрили её для публикации и согласились нести ответственность за достоверность и целостность представленной работы.

Список литературы

1. Smith, A.M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Acc Chem Res.* 43, p. 190–200 (2010). <https://doi.org/10.1021/ar9001069>
2. Owen, J.; Brus, L. Chemical Synthesis and Luminescence Applications of Colloidal Semiconductor Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* 139, p. 10939–10943 (2017). <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05267>
3. Lesnyak, V.; Yarema, M.; Miao, S. Editorial: Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Applications. *Front. Chem.* 7:684, (2019). <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00684>
4. Ithurria, S.; Tessier, M.D.; Mahler, B.; Lobo, R.P.S.M.; Dubertret, B.; Efros, A.L. Colloidal Nanoplatelets with Two-Dimensional Electronic Structure. *Nature Mater.* 10, p. 936–941 (2011). <https://doi.org/10.1038/nmat3145>
5. Ithurria, S.; Dubertret, B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. *J. Am. Chem. Soc.* 130, p. 16504–16505 (2008). <https://doi.org/10.1021/ja807724e>
6. Shornikova, E.V.; Yakovlev, D.R.; Gippius, N.A.; Qiang, G.; Dubertret, B.; Khan, A.H.; Di Giacomo, A.; Moreels, I.; Bayer, M. Exciton Binding Energy in CdSe Nanoplatelets Measured by One- and Two-Photon Absorption. *Nano Lett.* 21, p.10525–10531 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04159>
7. Naeem, A.; Masia, F.; Christodoulou, S.; Moreels, I.; Borri, P.; Langbein, W. Giant Exciton Oscillator Strength and Radiatively Limited Dephasing in Two-Dimensional Platelets. *Phys. Rev. B.* 91, p. 121302 (2015), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.121302>.
8. Diroll, B.T.; Schaller, R.D. Reexamination of the Giant Oscillator Strength Effect in CdSe Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C.* 127, p. 4601–4608 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08079>
9. Berends, A.C.; De Mello Donega, C. Ultrathin One- and Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Pushing Quantum Confinement to the Limit. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, p. 4077–4090 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01640>

10. Riedinger, A.; Ott, F.D.; Mule, A.; Mazzotti, S.; Knüsel, P.N.; Kress, S.J.P.; Prins, F.; Erwin, S.C.; Norris, D.J. An Intrinsic Growth Instability in Isotropic Materials Leads to Quasi-Two-Dimensional Nanoplatelets. *Nature Mater.* 16, p. 743–748 2017. <https://doi.org/10.1038/nmat4889>.
11. Castro, N.; Bouet, C.; Ithurria, S.; Lequeux, N.; Constantin, D.; Levitz, P.; Pontoni, D.; Abécassis, B. Insights into the Formation Mechanism of CdSe Nanoplatelets Using in Situ X-Ray Scattering. *Nano Lett.* 19, p. 6466–6474 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02687>
12. Van Der Bok, J.C.; Prins, P.T.; Montanarella, F.; Maaskant, D.N.; Brzesowsky, F.A.; Van Der Sluijs, M.M.; Salzmänn, B.B.V.; Rabouw, F.T.; Petukhov, A.V.; De Mello Donega, C.; et al. In Situ Optical and X-Ray Spectroscopy Reveals Evolution toward Mature CdSe Nanoplatelets by Synergetic Action of Myristate and Acetate Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 144, p. 8096–8105 2022. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c00423>
13. Owen, J. The Coordination Chemistry of Nanocrystal Surfaces. *Science.* 347, p. 615–616 (2015). <https://doi.org/10.1126/science.1259924>
14. Wagnon, B.; Valleix, R.; Abécassis, B. Cadmium Carboxylate Preparation Method Impacts the Synthesis of CdSe Nanoplatelets through Differences in Dissolution Kinetics. *Chem. Mater.* 37, p. 4291–4300 (2025). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c03498>
15. Jiang, Y.; Ojo, W.-S.; Mahler, B.; Xu, X.; Abécassis, B.; Dubertret, B. Synthesis of CdSe Nanoplatelets without Short-Chain Ligands: Implication for Their Growth Mechanisms. *ACS Omega.* 3, p. 6199–6205 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01006>
16. Di Giacomo, A.; Myslovska, A.; De Roo, V.; Goeman, J.; Martins, J.C.; Moreels, I. Selenium Reduction Pathways in the Colloidal Synthesis of CdSe Nanoplatelets. *Nanoscale.* 16, p. 6268–6277 (2024). <https://doi.org/10.1039/D3NR05157A>
17. V. Bertrand, G.H.; Polovitsyn, A.; Christodoulou, S.; Hossain Khan, A.; Moreels, I. Shape Control of Zincblende CdSe Nanoplatelets. *Chemical Communications.* 52, p. 11975–11978 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6CC05705E>
18. Kurtina, D.A.; Garshev, A.V.; Vasil'eva, I.S.; Shubin, V.V.; Gaskov, A.M.; Vasiliev, R.B. Atomically Thin Population of Colloidal CdSe Nanoplatelets: Growth of Rolled-up Nanosheets and Strong Circular Dichroism Induced by Ligand Exchange. *Chem. Mater.* 31, p. 9652–9663 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02927>
19. Makké, L.; Fu, N.; Lehouelleur, H.; Po, H.; Dabard, C.; Curti, L.; Bossavit, E.; Xu, X.Z.; Patriarche, G.; Pierucci, D.; et al. Impact of the Surface Chemistry of 2D Nanoplatelets on Cation Exchange. *Chem. Mater.* 35, p. 9581–9590 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01663>
20. Li, Q.; Lian, T. Area- and Thickness-Dependent Biexciton Auger Recombination in Colloidal CdSe Nanoplatelets: Breaking the “Universal Volume Scaling Law.” *Nano Lett.* 17, p. 3152–3158 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00587>.
21. Debnath, T.; Maity, P.; Maiti, S.; Ghosh, H.N. Electron Trap to Electron Storage Center in Specially Aligned Mn-Doped CdSe d-Dot: A Step Forward in the Design of Higher Efficient Quantum-Dot Solar Cell. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, p. 2836–2842 (2014). <https://doi.org/10.1021/jz5012719>
22. Martynenko, I.V.; Baimuratov, A.S.; Osipova, V.A.; Kuznetsova, V.A.; Purcell-Milton, F.; Rukhlenko, I.D.; Fedorov, A.V.; Gun'ko, Y.K.; Resch-Genger, U.; Baranov, A.V. Excitation Energy Dependence of the Photoluminescence Quantum Yield of Core/Shell CdSe/CdS Quantum Dots and Correlation with Circular Dichroism. *Chem. Mater.* 30, p. 465–471 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04478>
23. Xiang, D.; Li, Y.; Wang, L.; Ding, T.; Et., A. Electron and Hole Spin Relaxation in CdSe Colloidal Nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 12(1), p. 86–93 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c03257>
24. Brumberg, A.; Kirschner, M.S.; Diroll, B.T.; Williams, K.R.; Flanders, N.C.; Harvey, S.M.; Leonard, A.A.; Watkins, N.E.; Liu, C.; Kinigstein, E.D.; et al. Anisotropic Transient Disordering of Colloidal, Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets upon Optical Excitation. *Nano Lett.* 21, p. 1288–1294 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03958>
25. Lhuillier, E.; Pedetti, S.; Ithurria, S.; Heuclin, H.; Nadal, B.; Robin, A.; Patriarche, G.; Lequeux, N.; Dubertret, B. Electrolyte-Gated Field Effect Transistor to Probe the Surface Defects and Morphology in Films of Thick CdSe Colloidal Nanoplatelets. *ACS Nano.* 8, p. 3813–3820 (2014). <https://doi.org/10.1021/nn500538n>

26. McMahon, B.W.; Perez, J.P.L.; Yu, J.; Boatz, J.A.; Anderson, S.L. Synthesis of Nanoparticles from Malleable and Ductile Metals Using Powder-Free, Reactant-Assisted Mechanical Attrition. ACS Appl. Mater. Interfaces. 6, p. 19579–19591 (2014). <https://doi.org/10.1021/am503845s>

**Кошкинбаев Е.Г.*, Кылышбаев Б.Д., Оспанова А.К., Дауренбекова Р.К.,
Омирова Н.И., Жаңылысов К.Б., Дауренбеков Д.Х.**

*Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің
физика-техникалық ғылымдар институты, Астана, Қазақстан
(E-mail: koshkinbayev_yeg@enu.kz, baglan.0301@gmail.com, aygerim-ospanova-00@mail.ru,
daurenbekova_rk@enu.kz, omirova21@gmail.com, zh.keleshek@gmail.com, daurenbekov_dkh_1@enu.kz)*

**Синтез әдісінің CdSe коллоидты нанопластиналарының түзілу ерекшеліктеріне, беттік күйіне
және оптикалық қасиеттеріне әсері**

Аңдатпа. CdSe нанопластиналарының қалыңдығын, құрылымдық біртектілігін және бетінің химиялық күйін басқару тәсілдерін әзірлеу қажетті әрі қайталанымды спектроскопиялық сипаттамалары бар материалдарды алу үшін өзекті болып табылады. Бұл жұмыста алдын ала синтезделген кадмий миристатын пайдаланып біртіндеп қыздыру әдісімен және құрамында кадмий ацетаты мен олеин қышқылы бар реакциялық ортаға селенорганикалық прекурсорды ыстық инжекциялау әдісімен алынған CdSe нанопластиналарына салыстырмалы зерттеу жүргізілді. Екі синтездік маршруттың қалыңдық бойынша құрамы, оптикалық сипаттамалары және бет күйі әртүрлі үлгілердің түзілуіне әкелетіні көрсетілді. Біртіндеп қыздыру кезінде соңғы өнім негізінен қалыңдығы 4 моноқабат (4 ML) болатын нанопластиналардан және 3 ML нанопластиналардың аз мөлшерлі үлесінен тұрады, ал ыстық инжекция әдісімен алынған өнімде қалыңдығы 3 ML нанопластиналар басым болады. Екі үлгінің де рентгендік дифрактограммаларының негізгі ерекшеліктері CdSe-нің сфалерит (zinc-blende) типті құрылымына сәйкес келеді, бұл ретте біртіндеп қыздыру әдісімен алынған үлгі кеңірек және нашар ажыратылатын дифракциялық ерекшеліктермен сипатталады. Ең елеулі айырмашылық тазартылған өнімдердің элементтік құрамынан анықталды: кадмий миристатын пайдаланып синтезделген үлгі үшін Cd/Se атомдық қатынасы 4,9, ал ыстық инжекция әдісімен алынған үлгі үшін 1,2 құрайды. Бірінші үлгідегі кадмийдің едәуір артық мөлшері FTIR-спектрінің ерекшеліктерімен бірге қалдық Cd-құрамды карбоксилаттық компоненттің болуы ықтимал екенін көрсетеді. Алынған нәтижелер екі түрлі синтездік схеманы қолдану соңғы өнімдердің қалыңдық бойынша құрамындағы, спектроскопиялық қасиеттеріндегі, бет күйіндегі және химиялық тазалығындағы айырмашылықтармен қатар жүретінін көрсетеді.

Түйін сөздер: CdSe нанопластиналары, коллоидтық синтез, карбоксилаттық лигандтар, бет химиясы, ИҚ-спектроскопия, оптикалық қасиеттер.

**Ye. Koshkinbayev*, B. Kylyshbayev, A. Ospanova, R. Daurenbekova,
N. Omirova, K. Zhangylyssov, D. Daurenbekov**

*Institute of Physical and Technical Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
(E-mail: koshkinbayev_yeg@enu.kz, baglan.0301@gmail.com, aygerim-ospanova-00@mail.ru,
daurenbekova_rk@enu.kz, omirova21@gmail.com, zh.keleshek@gmail.com, daurenbekov_dkh_1@enu.kz)*

**Effect of the Synthesis Method on the Formation, Surface State, and Optical Properties
of Colloidal CdSe Nanoplatelets**

Abstract. The development of approaches to control the thickness, structural uniformity, and surface

chemical state of CdSe nanoplatelets is important for obtaining materials with tailored and reproducible spectroscopic characteristics. In this work, a comparative study was carried out on CdSe nanoplatelets synthesized by gradual heating using pre-synthesized cadmium myristate and by hot injection of an organoselenium precursor into a reaction medium containing cadmium acetate and oleic acid. The two synthetic routes were shown to yield samples differing in thickness distribution, optical characteristics, and surface state. Under gradual heating, the final product consists predominantly of 4-monolayer (4 ML) nanoplatelets with a minor fraction of 3 ML species, whereas 3 ML nanoplatelets predominate in the product obtained by hot injection. The main features of the X-ray diffraction patterns of both samples are consistent with the zinc-blende structure of CdSe, while the sample obtained by gradual heating exhibits broader and less well-resolved diffraction features. The most pronounced difference was found in the elemental composition of the purified products: the atomic Cd/Se ratio is 4.9 for the sample synthesized using cadmium myristate and 1.2 for the sample obtained by hot injection. The substantial excess of cadmium in the former sample, together with the features observed in its FTIR spectrum, indicates the probable presence of a residual Cd-containing carboxylate component. The results demonstrate that the use of two distinct synthetic schemes is accompanied by differences in thickness distribution, spectroscopic properties, surface state, and chemical purity of the final products.

Keywords: CdSe nanoplatelets, colloidal synthesis, carboxylate ligands, surface chemistry, FTIR spectroscopy, optical properties.

Сведения об авторах:

Кошкинбаев Е.Г. – автор для корреспонденции, старший научный сотрудник, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Кылышбаев Б.Д. – магистр техники и технологий по специальности «Техническая физика», Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Оспанова А.К. – старший научный сотрудник, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Дауренбекова Р.К. – и.о. доцента кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Омирова Н.И. – докторант 2-курса, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Жаңылысов К.Б. – и.о. доцента кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Дауренбеков Д.Х. – ассоциированный профессор кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, 010000 Астана, Казахстан.

Кошкинбаев Е.Г. – хат-хабар авторы, аға ғылыми қызметкер, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Кылышбаев Б.Д. – «Техникалық физика» мамандығы бойынша техника және технологиялар магистрі, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Оспанова А.К. – аға ғылыми қызметкер, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Дауренбекова Р.К. – «Техникалық физика» кафедрасының доцент м.а., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Омирова Н.И. – 2-курс докторанты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Жаңылысов К.Б. – «Техникалық физика» кафедрасының доцент м.а., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Дауренбеков Д.Х. – «Техникалық физика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан к-сі, 13, 010000 Астана, Қазақстан.

Ye. Koshkinbayev – corresponding author, Senior Researcher, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

B. Kylyshbayev – Master of Engineering and Technology in Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

A. Ospanova – Senior Researcher, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

R. Daurenbekova – Acting Associate Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

N. Omirova – second-year PhD student, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

K. Zhanylysov – Acting Associate Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan Street, 010000 Astana, Kazakhstan.

D. Daurenbekov – Associate Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).