

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

*К. А. Свит**, *К. С. Журавлев*

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 3 февраля 2023 г.,
после переработки 6 марта 2023 г.
Принята к публикации 9 марта 2023 г.

На примере модельной системы, представляющей собой множество нанокристаллов (НК), имеющих форму прямоугольного параллелепипеда и кубическую кристаллическую структуру типа цинковой обманки, продемонстрированы возможности определения анизотропии формы НК с помощью методики поляризованных спектров EXAFS. Показано, что эффективное значение координационного числа поглощающих атомов в анизотропном по форме НК зависит от его размеров и ориентации вектора поляризации рентгеновского излучения относительно поверхности НК. Смоделированы эффективные значения координационных чисел первой координационной сферы атомов в НК, имеющих разные размеры и состав поверхности. Проанализированы возможности применимости модели к анализу реальных систем с НК с учетом влияния экспериментальной погрешности метода EXAFS.

DOI: 10.31857/S0044451024010073

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые нанокристаллы (НК) в настоящее время активно применяются для создания оптоэлектронных приборов (дисплеев, солнечных элементов, фотодетекторов и т. д.) [1, 2]. Это обусловлено возможностью получения приборов с большей эффективностью и с лучшими характеристиками. Так, например, применение НК в дисплеях позволяет повысить цветовой охват и снизить энергопотребление. Недавно была показана возможность создания светодиодов на основе НК с внешним квантовым выходом более 20% для красного и зеленого цветов [3]. Для практического применения оптических приборов на основе НК необходимо получать высокий квантовый выход, который определяется соотношением излучательного и безызлучательного времен жизни экситона. Излучательное время жизни определяется тонкой структурой основного состояния экситона, которая обусловлена расщеплением валентной зоны в результате спин-орбитального

взаимодействия, а также влиянием обменного взаимодействия электрона и дырки, кристаллического поля (для случая гексагональной решетки) и анизотропии формы НК. Причем было показано, что добавка к расщеплению энергетических уровней экситона, обусловленная анизотропией формы НК, сравнима с расщеплением за счет обменного взаимодействия и кристаллического поля, что ставит задачу определения формы НК для адекватного анализа их оптических свойств [4, 5].

Оценка формы НК часто проводится оптическими методами, такими как поляризованная спектроскопия поглощения [5] и рамановская спектроскопия [6]. Методики определения формы НК основаны на измерении спектров поглощения и комбинационного рассеяния при разной ориентации образца относительно вектора поляризации электромагнитного излучения (параллельной и перпендикулярной) и определении размера НК в разных проекциях [7]. В настоящее время для получения наиболее точной информации о форме, размере и структуре НК активно используются методы зондовой и электронной микроскопии. Однако их применение в некоторых ситуациях ограничено. Зондовые методы микроскопии не позволяют определять размер и форму НК, заключенных в матрицу другого материала.

* E-mail: svitkirill1989@gmail.com

Для этих целей используется высоко-разрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ), что позволило установить форму различных НК, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [8,9]. Тем не менее, ВРЭМ также не всегда позволяет исследовать форму НК из-за сложности подготовки образцов [10]. Например, не решена задача подготовки для ВРЭМ образцов, в которых НК расположены в органической матрице. Поэтому до сих пор не установлены размеры и форма НК, синтезированных в анизотропной твердой матрице из длинных органических молекул с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт [11].

За последнее десятилетие особую популярность в исследовании структуры и формы наноразмерных материалов получил метод, основанный на анализе парной функции распределения (ПФР), которая представляет собой фурье-образ от данных рентгеновского рассеяния [12, 13]. ПФР содержит в себе полную информацию о структуре наноматериала, а следовательно, и его форме. Определение формы НК из экспериментальной ПФР путем решения обратной задачи требует перебора множества различных вариантов модельных структур, что достаточно трудозатратно. Тем не менее, развитие вычислительной техники, совершенствование расчетных алгоритмов и множество лет работы различных исследовательских групп привели к появлению ряда готовых решений, встраиваемых в программные пакеты обработки данных рентгеновского рассеяния [14]. Предложенные решения позволяют определять форму и размеры исследуемых НК со сравнительно высокой точностью, а сама методика ПФР и по сей день развивается и совершенствуется. Тем не менее, метод ПФР слабо подходит для исследования НК малой концентрации в объеме матрицы ввиду малого соотношения сигнал/шум. Дополнительно ситуация осложняется для НК малых размеров (менее 5 нм в диаметре) с большой дисперсией по размеру. Это обусловлено необходимостью учета зависимости разупорядоченности кристаллической структуры НК от его размера [15].

Более 20 лет назад было показано, что размер НК может быть оценен из тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) [16]. EXAFS-спектроскопия является методом структурного анализа и применяется для получения информации об атомном строении локального атомного кластера, содержащего несколько координационных сфер около атома, возбуждаемого рентгеновским излучением. EXAFS-спектроскопия позволяет определить позицию атомов, длины связей,

валентные углы и параметры тепловых колебаний (фактор Дебая–Уоллера). В сравнении с ПФР методика EXAFS обладает более высокой чувствительностью, так как направлена на исследование локальной структуры конкретного типа атомов. Данный метод позволяет оценить средний размер НК, используя эффект снижения значения эффективного координационного числа при увеличении отношения числа поверхностных атомов к общему числу атомов в НК [17]. Григор и Литтл предложили модель для определения формы металлических НК по данным EXAFS [18]. Их подход основан на том, что зависимость значения координационных чисел от размера НК отличается для НК различной формы. Модель не рассматривала структуру НК на атомарном уровне, а формулы зависимостей координационных чисел от количества атомов в составе НК были выведены из простых геометрических соображений. Это позволило лишь качественно описать зависимость доли поверхностных атомов при различной форме НК. Впоследствии этот подход был развит Джентисом, который также рассматривал только металлические НК с гранцентрированной кубической решеткой и предложил определять форму НК из отношения координационных чисел для разных координационных сфер [16].

Однако описанные выше подходы имеют ряд ограничений. При сравнительно большом размере НК (более 200 атомов) отличия в координационных числах между НК различной формы становятся сравнимы с погрешностью методики EXAFS (около 10 %), что делает данные модели сложно применимыми для реальных систем, где размеры НК составляют около 1000 атомов и выше. Применение данных моделей НК полупроводниковых соединений (например, A₂B₆ или A₃B₅) осложняется еще и тем, что в них не учитывается степень обогащения поверхности НК тем или иным элементом соединения. В некоторых случаях решение данных проблем возможно за счет применения поляризованной спектроскопии EXAFS. Известно, что спектр EXAFS чувствителен к ориентации вектора поля **E** рентгеновского излучения относительно направленных кристаллических связей в кристалле [19]. Это приводит к тому, что нескоординированные атомы на поверхности НК дают различный вклад в значения координационных чисел при различной ориентации вектора электрического поля **E**. Поскольку число нескоординированных атомов на поверхности зависит от формы НК, можно оценить степень анизотропии формы НК из сравнения координационных чисел.



Рис. 1. Атомы Cd, окруженные атомами Se. Справа представлен полностью скоординированный атом кадмия (4с), а слева показан трехкоординированный атом Cd (3с)

В данной работе мы предлагаем методику определения анизотропии формы НК из поляризованных спектров EXAFS и применяем ее к НК с кубической решеткой типа цинковой обманки, которая характерна для НК на основе ряда полупроводников A2B6 и A3B5.

2. МЕТОДИКА ПОЛЯРИЗОВАННОЙ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

Осцилляции в EXAFS-спектрах обусловлены интерференцией исходной и рассеянной волн на поглощающем атоме. Для получения информации об атомном строении локального атомного кластера в окрестности нескольких координационных сфер около возбужденного атома из EXAFS-спектра определяется функция $\chi(k)$ и сравнивается с расчетом согласно выражениям (1) и (2):

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i(k) \sin(2kR_i + \phi_i(k)), \quad (1)$$

$$A_i(k) = \frac{N_i}{R_i^2 k} S_0 F_i(k) \exp(-2k^2 \sigma^2) \exp(R_i \lambda_i), \quad (2)$$

где $\phi_i(k)$ — дополнительный сдвиг фаз, обусловленный неупругим рассеянием, R_i — расстояние до i -й координационной сферы, $A_i(k)$ — амплитуда отраженной волны, N_i — координационное число i -ой координационной сферы, S_0 — коэффициент затухания амплитуды EXAFS за счет многоэлектронных эффектов, σ — фактор Дебая–Уоллера, $F_i(k)$ — величина амплитуды обратного рассеяния фотоэлектронов, λ — длина свободного пробега фотоэлектрона без потери импульса. При этом параметрами модели являются количество атомов окружения в i -ой координационной сфере, радиус в i -ой координационной сферы (расстояние между атомами) атома, фактор Дебая–Уоллера и энергия ионизации.

Важной особенностью является высокая степень линейной поляризации рентгеновского синхротрон-

ного излучения. Это позволяет характеризовать исследуемый материал в различных направлениях путем изменения угла между вектором поляризации рентгеновского излучения и плоскостью образца. Для этой цели образец выставляется под разным углом к направлению падающего рентгеновского пучка. Наиболее ярко зависимость от направления вектора поляризации проявляется в изменении координационных чисел первой и второй координационных сфер в кристаллических структурах. Эффективное координационное число N_i для i -ой координационной сферы выражается следующей формулой:

$$N_i^* = 3 \sum_{j=1}^{N_i} \cos^2(\alpha_j), \quad (3)$$

где α_j — угол между вектором электрического поля падающего рентгеновского излучения и вектором направления связи между исследуемым атомом и j -ым атомом в i -ой координационной сфере [16]. Суммирование происходит по всем атомам в i -ой координационной сфере, полное число которых равняется N_i . Применительно к НК бинарных полупроводниковых соединений с кубической решеткой типа цинковой обманки рассмотрим локальный атомный кластер в CdSe, одном из наиболее популярных материалов для синтеза НК: атом Cd с 4 атомами Se (рис. 1).

Согласно формуле (3) для полностью скоординированного атома ($N_i=4$) координационное число первой координационной сферы (N_1) можно выразить как

$$N_i^4 = 3 \sum_{j=1}^4 \cos^2(\alpha_j). \quad (4)$$

Для полностью скоординированного атома координационное число не зависит от направления вектора \mathbf{E} и всегда равно 4. Однако ситуация меняется для некоординированных атомов, например поверхностных. Рассмотрим только 3-координированные поверхностные атомы (3с), так как образование менее координированных атомов

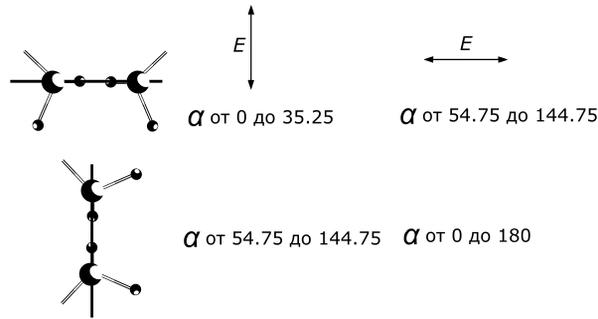


Рис. 2. Сверху показано схематичное изображение атомов Cd на перпендикулярных, а снизу — на параллельных вектору z гранях НК. Для двух направлений вектора E (параллельного и перпендикулярного вектору z) представлены диапазоны возможных углов α между вектором E и оборванными связями на поверхности НК

на поверхности НК не выгодно энергетически [20]. Значение N_1 для 3с зависит от ориентации вектора E из-за отсутствия одной связи. Наименьшее значение N_1 (около 1) будет в случае, когда вектор E параллелен оборванной связи, и, наоборот, N_1 максимально (4), если вектор E перпендикулярен оборванной связи. Поскольку сигнал EXAFS представляет собой сумму сигналов от всех поглощающих атомов, наличие поверхностных атомов приводит к зависимости формы суммарного сигнала от направления вектора E . При этом отличие в сигналах EXAFS, измеренных при различной ориентации вектора E , будет тем сильнее, чем больше отношение числа поверхностных и объемных атомов. Аппроксимация спектров EXAFS формулами (1) и (2) позволяет получить эффективные значения координационных чисел (N_{eff}), которые есть не что иное, как средняя величина N_j по всем поглощающим атомам. Следовательно, N_{eff} для НК будет зависеть от соотношения поверхностных и объемных атомов, а также ориентации поверхностных атомов относительно вектора поляризации E .

3. МОДЕЛЬ

По аналогии с методом ПФР получение информации о форме НК из зависимости поляризованных спектров EXAFS от угла между вектором E и образцом может быть реализовано путем решения обратной задачи с помощью моделирования исследуемых структур и подгонки расчетных спектров к экспериментальным. Моделирование спектров EXAFS с высокой точностью подразумевает знание положений всех поглощающих атомов и атомов их окружения, а сам эксперимент по получению зависимости EXAFS-сигнала от угла между вектором E и образ-

цом требует множества измерений, что достаточно трудоемко. Помимо этого, вклад рассеивающего атома в спектр EXAFS сильно затухает при удалении от поглощающего атома, что позволяет получать информацию лишь в пределах нескольких координационных сфер, что позволяет с высокой точностью получать информацию лишь о локальной структуре поглощающего атома. По данной причине необходимо первоначально рассмотреть более упрощенный подход, из которого можно будет судить о возможностях методики и целесообразности ее дальнейшего усложнения. Мы предлагаем подход, основанный на сравнении координационных чисел первой координационной сферы, полученных из анализа EXAFS-спектров, измеренных при двух (ортогональных) ориентациях вектора E . Данный подход сравнительно легко реализуем, так как требует проведения всего лишь двух измерений. Поскольку синтезируемые НК отличаются многообразием форм и размеров, смоделировать которые крайне трудоемко, рассмотрим простой случай НК в форме прямоугольного параллелепипеда с основанием длиной L , шириной W и высотой H . Это позволит упростить моделирование, но при этом показать принципиальную возможность обнаружения анизотропии формы НК с помощью EXAFS. Примем, что НК не содержит объемных дефектов и имеет кубическую структуру типа цинковой обманки, что соответствует ситуации, когда длины всех связей между атомами бинарного соединения одинаковы. Размерной единицей длины в данном случае будем считать число атомов Cd в том или ином направлении (независимо от их координационного числа). Кроме того, примем, что $L = W$, а $H < L, W$, чтобы приблизиться максимально к анизотропной сфероидальной форме реальных НК. Далее рассмотрим множество данных НК одинаковых размеров, находящихся в

объеме матрицы другого вещества. Примем, что НК в матрице кристаллографически разориентированы относительно вектора \mathbf{z} , но относительно подложки ориентированы так, что высота НК параллельна вектору \mathbf{z} . Для удобства будем указывать ориентацию вектора \mathbf{E} относительно вектора \mathbf{z} . Изначально предположим, что все атомы на поверхности НК являются атомами Cd. Для определения возможных значений, которые может принимать угол α между вектором поляризации \mathbf{E} и оборванными связями на поверхности НК, рассмотрим поверхность НК более детально. На рис. 2 схематично представлены поверхностные атомы Cd на гранях, перпендикулярных и параллельных вектору \mathbf{z} .

Диапазоны значений α могут быть найдены из простых геометрических соображений, принимая, что угол между любыми из двух связей у атома в состоянии sp^3 -гибридизации равняется 109.5° . Для случая, когда вектор \mathbf{E} параллелен вектору \mathbf{z} (параллельная поляризация), диапазон изменения α на гранях НК, перпендикулярных вектору \mathbf{z} , составляет от 0 до 35.25° (верхняя и нижняя грани аналогичны с учетом периодичности функции синуса). Для параллельных вектору \mathbf{z} граней α может принимать значения от 54.75° до 144.75° . В случае, когда вектор \mathbf{E} перпендикулярен вектору \mathbf{z} , диапазоны α изменяются. Для граней, перпендикулярных вектору \mathbf{z} , диапазон изменения α составляет от 54.75° до 144.75° . Для граней, параллельных вектору \mathbf{z} , необходимо учитывать, что НК могут быть повернуты вокруг оси симметрии, параллельной вектору \mathbf{z} под любым углом. Отсюда следует, что α может быть любым в пределах от 0 до 180° .

Определение среднего значения N_1 поверхностного атома в рамках представленной модели может быть получено путем интегрирования выражения (3) ($N_i=3$) по всему диапазону α для данного атома и последующего деления полученного результата на величину диапазона. В табл. 1 представлены средние значения N_1 для атомов на поверхности верхних, нижних и боковых граней НК при параллельной и перпендикулярной ориентации вектора \mathbf{E} .

Когда значение N_1 для поверхностных и объемных атомов известно, остается рассчитать эффективное координационное число от всего множества НК, что, в свою очередь, требует знания количества всех типов атомов. Исходя из размеров параллелепипеда, мы вычислили число объемных и поверхностных атомов Cd по следующим формулам:

$$S_{bulk} = (L - 2)(W - 2)(H - 2), \quad (5)$$

$$S_{vert} = 2LW, \quad (6)$$

$$S_{side} = 4L(H - 2), \quad (7)$$

где S_{bulk} , S_{vert} и S_{side} — число объемных атомов, атомов на верхних, нижних и боковых гранях НК соответственно. Эффективное координационное число для первой координационной сферы от всей группы НК вычислялось по следующей формуле.

$$N_{eff} = \frac{4S_{bulk} + S_{vert}N_{vert} + S_{side}N_{side}}{S_{bulk} + S_{vert} + S_{side}}, \quad (8)$$

где N_{side} и N_{vert} — средние координационные числа первой координационной сферы для поверхностных атомов на боковых и вертикальных гранях. Примем, что максимальный размер НК составляет около 5 нм, что соответствует примерно 30 атомам Cd по ширине и длине основания ($L = W = 30$). Введем понятие коэффициента анизотропии формы НК (C) как отношение его длины к высоте $C = L/H$.

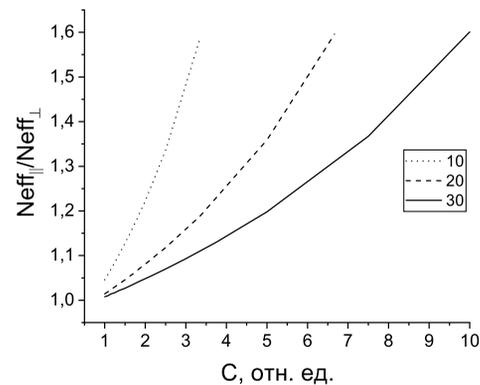


Рис. 3. Зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C для НК с различными размерами основания (L и W равняются 30, 20 и 10)

Для того чтобы понять, каким образом различие координационных чисел связано с анизотропией формы НК, рассмотрим отношение эффективных координационных чисел при параллельной и перпендикулярной ориентациях вектора \mathbf{E} относительно вектора \mathbf{z} ($N_{eff||}/N_{eff\perp}$). На рис. 3 представлены данные расчета зависимости $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C для НК с различными размерами основания.

Из полученных зависимостей следует, что $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ нелинейно возрастает с увеличением C . Однако зависимость сравнительно слабая, при увеличении C на порядок величина $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ изменяется чуть более чем в полтора раза. Зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C становится сильнее с

Таблица 1. Средние значения N_1 при различной ориентации вектора \mathbf{E}

Поляризация излучения	Верхняя и нижняя грани	Боковые грани
	1.351	3.4
⊥	3.4	2.5

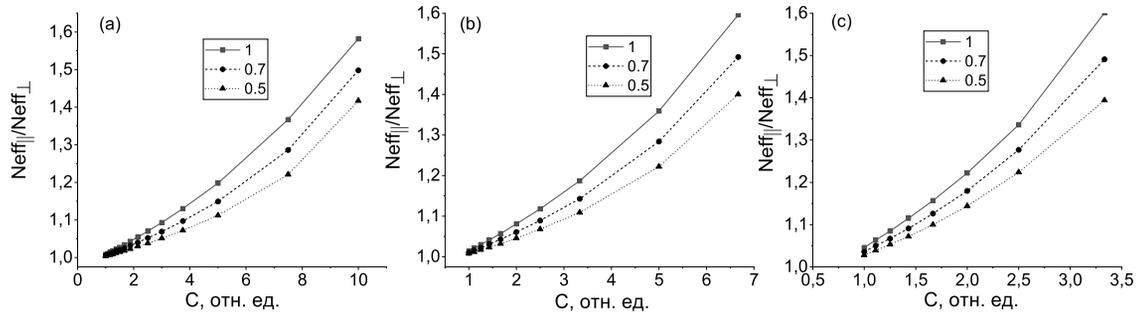


Рис. 4. Зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C для различных Θ_1 : $L = W = 30$ (a), 20 (b) и 10 (c). $\Theta_1=1$ — сплошная линия (квадраты), $\Theta_1=0.70$ — штриховая линия (круги), $\Theta_1=0.50$ — пунктирная линия (треугольники)

уменьшением латеральных размеров НК. Также на рисунке видно, что при $C=1$, когда анизотропия формы отсутствует, $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ не равняется единице и возрастает с уменьшением размеров НК. Это связано с двумя особенностями модели, которые не позволяют полностью компенсировать различие величин $N_{eff||}$ и $N_{eff\perp}$ при приближении формы НК к кубической: (1) число поверхностных атомов на боковых гранях больше, так как боковых граней больше в два раза; (2) диапазон углов для атомов на боковых гранях дополнительно расширен за счет возможности вращения НК вокруг оси симметрии, перпендикулярной плоскости подложки.

Представленные расчеты проводились в предположении, что все поверхностные атомы в моделируемых НК являются атомами Cd, что в реальных системах не гарантировано. Для учета состава поверхности НК мы ввели коэффициент Θ_1 , равный доле атомов кадмия на поверхности. С учетом этого коэффициента N_1 выражается как

$$N_{eff} = \frac{4S_{bulk} + \frac{S_{vert}N_{vert}}{\Theta_1} + \frac{S_{side}N_{side}}{\Theta_1}}{S_{bulk} + \frac{S_{vert}}{\Theta_1} + \frac{S_{side}}{\Theta_1}}. \quad (9)$$

На рис. 4 представлены данные моделирования зависимости величины $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C для НК, имеющих различные размеры основания и состав поверхности. Меньшее рассматриваемое значение

Θ_1 составляет 0.5 (половина поверхности покрыта атомами Cd) и выбрано из соображений того, что при более низком его значении следует уже рассматривать атомы Se.

На рисунке видно, что уменьшение доли поглощающих атомов на поверхности НК приводит к ослаблению зависимости $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C . Влияние величины Θ_1 возрастает с увеличением C , однако, не приводит к изменению величины $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ более чем на 15%. Ввиду того, что $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ зависит как от Θ_1 , так и от размеров кристалла, определение одной из этих величин требует знание другой. Отметим, что значение Θ_1 может быть определено независимо методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, либо задаваться условиями роста НК [21].

Рассмотрим границы применимости предложенной методики к анализу реальных систем. Модель предсказывает, что у НК в форме куба значение $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ больше единицы. На рис. 5 a представлена рассчитанная зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от размера куба. Ясно, что только если экспериментальное значение $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ с учетом погрешности больше значения $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ для куба, то НК анизотропны. Погрешность величины N_i , полученной из спектров EXAFS, обычно находится в пределах от 3 до 10% [22, 23], следовательно, погрешность определения $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ варьируется от 6 до 20%.

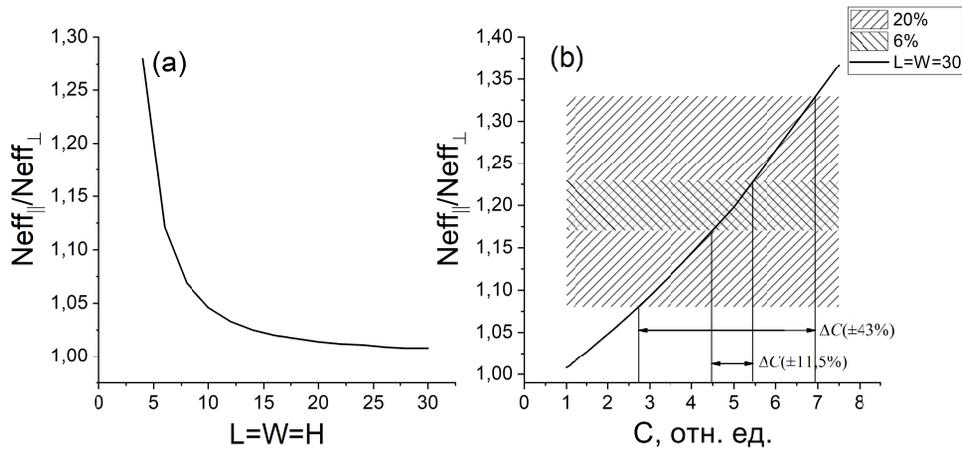


Рис. 5. *a* — Зависимость $N_{eff\parallel}/N_{eff\perp}$ для НК в форме куба от размера. *b* — Зависимость $N_{eff\parallel}/N_{eff\perp}$ от C для НК с $L = W = 30$, заштрихованы области экспериментальных значений $N_{eff\parallel}/N_{eff\perp}$ (среднее значение 1.2) с учетом погрешности в 6% (наклон штрихов влево) и 20% (наклон штрихов вправо). Области экспериментальных значений пересекаются, что приводит к наложению штрихов на рисунке

По зависимостям, представленным на рис. 3 и 5, при известном значении погрешности можно определить минимальное значение C для НК, при котором форма НК по данным EXAFS будет достоверно определяться как анизотропная. Минимальные значения C составляют 1.25, 1.425 и 1.875 при погрешности определения $N_{eff\parallel}/N_{eff\perp}$ 6% и 2, 2.5 и 3.75 при погрешности 20% для НК с размерами основания 10, 20 и 30 соответственно. Очевидно, что величина погрешности определяет также точность определения самой величины C . Рассмотрим случай, когда разбросом значений L , W и Θ_1 можно пренебречь. На рис. 5 *b* представлена зависимость $N_{eff\parallel}/N_{eff\perp}$ для НК с $L = W = 30$, а также для примера изображены области значений величины $N_{eff\parallel}/N_{eff\perp}$ (среднее значение 1.2) с учетом погрешности 6 и 20%. Видно, что погрешности определения величины C (δC) тем меньше, чем больше наклон кривой $N_{eff\parallel}/N_{eff\perp}(C)$, который достигается при меньших латеральных размерах НК, больших величинах Θ_1 и C . Для расширения возможностей применения представленной методики необходимо повышать точность эксперимента, что реализуется, в частности, улучшением качества подготовки образцов, повышением их однородности по толщине и составу.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена методика определения анизотропии формы НК по данным поляризованной EXAFS-спектроскопии. Возможности примене-

ния методики были установлены на примере системы из множества одинаковых по размеру НК в форме прямоугольного параллелепипеда с кубической кристаллической решеткой типа цинковой обманки. Была показана принципиальная возможность использования методики поляризованной EXAFS-спектроскопии для получения информации об анизотропии формы НК. Рассмотрено влияние экспериментальной погрешности методики EXAFS на границы применимости методики, в частности, установлены минимальные значения коэффициента анизотропии, при которых возможно качественно установить из данных EXAFS, что НК анизотропны по форме. Показано, что чувствительность и точность методики возрастают с уменьшением размеров исследуемых НК. Установлены значения погрешности определения величины коэффициента анизотропии формы НК при различных уровнях экспериментальной погрешности метода EXAFS.

Повышение точности предлагаемой методики возможно при ее применении совместно с оптическими методами, методами микроскопии и методами определения состава поверхности. Сама методика может быть полезна для исследования формы НК в органических матрицах, где подготовка образцов для ВРЭМ зачастую затруднена. Дальнейшее развитие модели заключается в учете сфероидальной формы НК, а также дисперсии НК по размеру.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-3148.2022.1.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Cotta, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 4920 (2020).
2. D. S. Abramkin and V. V. Atuchin, *Nanomaterials* **12**, 3794 (2022).
3. W. C. Chao, T. H. Chiang, Y. C. Liu, Z. X. Huang, C. C. Liao, C. H. Chu, C. H. Wang, H. W. Tseng, W. Y. Hung, and P. T. Chou, *Commun. Mater.* **2**, 96 (2021).
4. Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
5. E. S. Smotkin, C. Lee, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 265 (1988).
6. J. J. Shiang, S. H. Risbud, and A. P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.* **98**, 8432 (1993).
7. P. Facci and M. P. Montana, *Solid State Commun.* **108**, 5 (1998).
8. A. Aleksandrov, V. G. Mansurov, and K. S. Zhuravlev, *Physica E* **75**, 309 (2016).
9. V. G. Mansurov, Yu. G. Galittsyn, A. Yu. Nikitin, K. S. Zhuravlev, and Ph. Vennegues, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3**, 1548 (2006).
10. S. Hovmoller, X. Zou, and T. E. Weirich, *Adv. Imagin Electron Phys.* **123**, 257 (2002).
11. A. V. Nabok, A. K. Ray, and A. K. Hassan, *J. Appl. Phys.* **88**, 1333 (2000).
12. T. M. Usher, D. Olds, J. Liku, and K. Page, *Acta Cryst.* **A74**, 322 (2018).
13. C. L. Farrow, C. Shi, P. Juhas, X. Peng, and S. J. L. Billinge, *J. Appl. Crystallogr.* **47**, 561 (2014).
14. C. Shi, E. L. Redmond, A. Mazaheripour, P. Juhas, T. F. Fuller, and S. J. L. Billinge, *J. Phys. Chem. C* **117**, 7226 (2013).
15. M. Khalkhali, Q. Liu, H. Zeng, and H. Zhang, *Sci. Rep.* **5**, 14267 (2015).
16. A. Jentys, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4059 (1999).
17. G. Agostini, A. Piovano, L. Bertinetti, R. Pellegrini, G. Leofanti, E. Groppo, and C. Lamberti, *J. Phys. Chem. C* **118**, 4085, (2014).
18. R. B. Gregor and F. W. Lytle, *J. Catal.* **63**, 476, (1980).
19. M. Shirai, T. Inoue, H. Onishi, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Catal.* **145**, 159 (1994).
20. C. Giansante and I. Infante, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 8209 (2017).
21. C. J. P. Clark and W. R. Flavell, *Chem. Rec.* **18**, 1 (2018).
22. N. S. Marinkovic, K. Sasaki, and R. R. Adzic, *J. Electrochem. Soc.* **165**, J3222 (2018).
23. D. Kido and K. Asakura, *Acc. Mater. Surf. Res.* **5**, 148 (2020).