

УДК 546+544.7+535.37

**М. В. АРТЕМЬЕВ**

## **НАНОИНЖЕНЕРИЯ ДВУМЕРНЫХ КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ**

*НИИ физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Полупроводниковые квантовые нанопластины, синтезируемые методами коллоидной химии, обладают уникальными оптическими свойствами, которыми можно управлять посредством контроля их химического состава, дискретной толщины и поверхностного лигандного монослоя. Замена поверхностного монослоя карбоновых кислот на алифатические тиолы позволяет влиять на степень искажения кристаллической решетки нанопластин и положение их энергетических уровней. Формирование плотноупакованного монослоя алифатических лигандов приводит к самоорганизации коллоидных нанопластин в слоистые агрегаты. Латеральное упорядочение нанопластин на плоских субстратах позволяет получать пространственно-направленное излучение. Формирование нанопластин с экзотической морфологией типа «ядро–крылья» демонстрирует эффект фотонной антенны для гетеронаноструктур I типа и появление не прямых оптических переходов с большими стоксовыми сдвигами для структур II типа. Изменение условий осаждения второй субфазы может приводить к формированию вместо гетероструктур типа «ядро–оболочка» и «ядро–крылья» более экзотических структур типа «ядро–отростки» с эффектом фотонной антенны.

Semiconductor quantum nanoplates synthesized by colloidal chemistry methods possess unique optical properties that can be controlled by varying their chemical composition, discrete thickness, and surface ligand monolayer. Replacing surface carboxylic acids with aliphatic thiols makes it possible to affect the distortion of the crystal lattice of nanoplates and the position of their energy levels. The formation of a close-packed monolayer of aliphatic ligands leads to self-organization of colloidal nanoplates into layered aggregates. Lateral ordering of nanoplates on flat substrates makes it possible to generate spatially directed radiation. The formation of nanoplates with exotic morphology of the “core–wing” type demonstrates the effect of a photonic antenna for type I heteronanostructures

and the appearance of indirect optical transitions with large Stokes shifts for type II structures. Changing the deposition conditions of the second subphase can lead to the formation of more exotic structures of the “core—legs” type with the effect of a photonic antenna instead of “core—shell” and “core—wings” heterostructures.

*Ключевые слова:* нанокристаллы; полупроводники; коллоидная химия; квантоворазмерный эффект; фотолюминесценция; морфология; поверхностные лиганды.

*Keywords:* nanocrystals; semiconductors; colloidal chemistry; quantum-sized effect; photoluminescence; morphology; surface ligands.

Квантоворазмерные полупроводниковые нанокристаллы являются объектами с уникальными физическими и химическими свойствами, перспективными для практического использования в оптике (нелинейнооптические материалы, конверторы света, сцинтилляторы), оптоэлектронике (электрооптические материалы, электролюминесцентные структуры, солнечные батареи), биомедицинских приложениях (флуоресцентные метки для ранней сверхчувствительной диагностики онкологических и инфекционных заболеваний). Уникальность оптических свойств квантоворазмерных нанокристаллов связана с реализацией эффекта размерного квантования при уменьшении размера наночастиц ниже определенного порогового значения. Эффект размерного квантования приводит к появлению дискретных оптических переходов в спектрах поглощения и люминесценции нанокристаллов, энергия которых может регулироваться посредством изменения размера, формы, химического состава нанокристаллов в процессе их синтеза. Полупроводниковые нанокристаллы, синтезированные коллоидно-химическими методами, являются более дешевыми и универсальными аналогами широко используемых наноструктур, получаемых методами молекулярно-лучевой эпитаксии (полупроводниковые светодиоды, лазерные диоды и др.).

Наличие квантоворазмерного эффекта в полупроводниковых нанокристаллах обуславливает также высокую чувствительность их оптического отклика к внешним воздействиям (электрические и магнитные поля, химический состав окружающей среды), что делает такие наночастицы и композитные материалы на их основе перспективными для использования в качестве электрооптических структур, оптических химических сенсоров. Возможность эффективной инжекции и экстракции носителей заряда в квантоворазмерных наночастицах делает их перспективными для использования в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии и электролюминесцентных структурах для дисплеев с повышенной интенсивностью и улучшенными цветовыми характеристиками. Высокий квантовый выход люминесценции полупроводниковых нанокристаллов, узкая спектральная полоса излучения в совокупности с возможностью прецизионного контроля длины волны излучения в широком спектральном диапазоне от ближнего УФ до ближней ИК-области по-

звояет использовать их в качестве флуоресцентных меток для биомедицинских приложений.

Важное место в препаративной нанохимии занимает разработка методов коллоидно-химического синтеза гетеронаноструктур, имеющих в своем составе две и более фазы различной морфологии и размерности. В качестве таких объектов широко используются нанокристаллы со структурой типа «ядро–оболочка», которые обладают значительно большей химической и фотостабильностью по сравнению с безоболочечными аналогами, особенно в водных биологических средах. Методы коллоидной химии позволяют контролировать в широких пределах морфологию полупроводниковых наночастиц, которая, в свою очередь, влияет на физические и химические свойства нанокристаллов. В настоящее время наиболее перспективны и интересны с точки зрения фундаментального научного знания и практических приложений двумерные квантоворазмерные полупроводниковые нанокристаллы или квантовые наноластины.

В данном обзоре приводятся основные научные результаты по химии и физике квантоворазмерных полупроводниковых наноластин соединений семейства  $A^{II}B^{VI}$  и гетеронаноструктур на их основе, полученные в лаборатории нанохимии НИИ ФХП БГУ в тесной научной кооперации с другими группами и учеными, включая профессора С. Гапоненко из Института физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, профессора У. Воггон и доктора А. Ахтштайна из Технического университета (г. Берлин), доктора А. Чувиллина из NANOGUNE (Испания) и др. Результаты данных исследований легли в основу кандидатских диссертаций А. В. Прудникова и А. В. Антановича, защищенных в лаборатории нанохимии НИИ ФХП БГУ под руководством М. В. Артемьева.

### **УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПУТЕМ КОНТРОЛЯ ИХ МОРФОЛОГИИ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ**

Полупроводниковые нанокристаллы, получаемые методами коллоидной химии, представляют большой научный и практический интерес в связи с наличием ряда уникальных оптических свойств, обусловленных эффектом размерного квантования [1]. Различают три основных типа квантоворазмерных полупроводниковых нанокристаллов по их геометрии или размерности, в которой реализуется эффект размерного квантования: 0-мерные квантовые точки (наличие эффекта размерного квантования в трех пространственных направлениях), 1-мерные наностержни (2D-размерное квантование) и 2-мерные квантовые наноластины (1D-размерное квантование). Поскольку первые два типа квантоворазмерных полупроводниковых нанокристаллов сегодня детально описаны в мировой научной литературе, здесь мы остановимся на некоторых физических и химических аспектах, связанных с одномерным размерным квантованием в квантовых наноластинах соединений  $A^{II}B^{VI}$ .

Квантовые нанопластины (КНП) халькогенидов кадмия получают реакцией высокотемпературного металлоорганического синтеза с использованием карбоксилатов кадмия в качестве прекурсора. Поверхность синтезированных коллоидных КНП покрыта лигандной оболочкой на основе карбоксилат-анионов (олеат и ацетат), связанных с поверхностными атомами кадмия. Все синтезы проводятся в высококипящем органическом растворителе (например, октадецен-1) в инертной атмосфере и при высокой температуре (180–250 °С), с использованием порошка селена, ацетатов кадмия и цинка, солей кадмия и жирных органических кислот в качестве реагентов. На первой стадии формируются малоатомные зародыши CdSe, которые в дальнейшем являются центрами двумерного роста плоских нанокристаллов CdSe в присутствии ацетата кадмия или цинка.

Роль ацетата металла в формировании двумерных нанокристаллов является определяющей и связана со специфической адсорбцией на (100) плоскостях CdSe кубической модификации, что затрудняет рост нанокристалла в поперечном направлении (торцевые грани нанопластин имеют более сложную структуру, которая детально не исследована). Таким образом, формируются КНП CdSe, имеющие дискретную толщину (3, 4, 5 и более монослоев (МС) Cd–Se). Последним терминирующим слоем на обеих базальных плоскостях является МС атомов Cd. Общепринятой нотацией для обозначения толщины КНП является 3,5, 4,5, 5,5 МС Cd–Se, что указывает на наличие дополнительного МС атомов кадмия. Дискретная толщина КНП вкупе с атомарно-гладкой поверхностью приводит к формированию узких спектральных оптических переходов в видимой области как в спектрах поглощения, так и фотолюминесценции (ФЛ) (рис. 1). Спектральное положение оптических переходов определяется толщиной КНП и изменяется скачкообразно с ее увеличением [2].

Наличие развитой поверхности и анизотропной формы приводит к тому, что тип поверхностных лигандов может оказывать существенное влияние на структурные и оптические свойства КНП. Поскольку в настоящее время синтез КНП, пассивированных другими лигандами, помимо ацетат- и олеат-анионов, непосредственно в реакционной смеси не представляется возможным, для модификации их поверхности был выбран метод лигандного обмена. В данном разделе обсуждаются результаты влияния лигандной оболочки, включающей гексадецилфосфоновую (ГДФК) и стеариновую кислоты (СК), а также гексаденкантиол-1 (ГДТ), на структурные и оптические свойств КНП CdSe.

ГДФК, СК и ГДТ являются лигандами X-типа и связываются с ионами Cd<sup>2+</sup> на поверхности CdSe в анионной форме. При этом замещение карбоксилат-ионов на фосфонат- и тиолят-ионы протекает в рамках двухстадийного процесса, включающего стадию протонного обмена. Поскольку ГДФК (pK<sub>a</sub> 2,6) – более сильная, чем олеиновая кислота (ОК) (pK<sub>a</sub> 4,8–5,6), процесс замещения в данном случае протекает быстро и практически необратимо. В то же время тиолы обладают меньшей кислотностью по сравнению с карбоновыми кислотами (pK<sub>a</sub> 10–11), поэтому замещение карбоксилат-ионов на тиолят-ионы проводили с использованием триэтиламина в качестве депротонирующего агента.

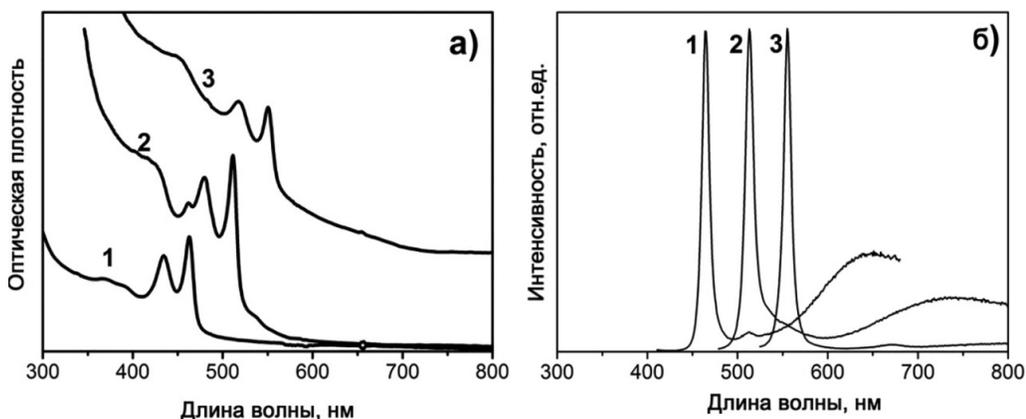


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и ФЛ (б) КНП CdSe  
толщиной 3,5 (1), 4,5 (2) и 5,5 (3) мс Cd–Se [3]

Процесс лигандного обмена контролировали методом оптической и ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопия позволила установить природу молекул, связанных с поверхностью нанокристаллов на основании характеристических колебаний функциональных групп лигандной оболочки НК [4]. ИК-спектроскопия может использоваться для исследования конформации и упорядочения алкильных цепей в самоассамблированных слоях и липидных мембранах, а также на поверхности наночастиц [5]. Анализ тонкой структуры ИК-спектров КНП CdSe с различной лигандной оболочкой показал, что наиболее выраженная тонкая структура наблюдается в случае КНП, обработанных ГДФК. Данный факт свидетельствует об образовании наиболее упорядоченной и плотноупакованной лигандной оболочки при замене остатков ОК на ГДФК. Это связано с наибольшей кислотностью ГДФК среди исследовавшихся лигандов, что способствует более полному протеканию процесса лигандного замещения. В случае СК и ГДТ тонкая структура является менее выраженной, по всей видимости, из-за присутствия остаточных олеат-ионов на поверхности КНП, наличие которых приводит к разупорядочению слоя лигандов.

Исследование влияния состава лигандной оболочки на структуру КНП проводили с помощью метода РФА порошков КНП толщиной 3,5, 4,5 и 5,5 мс, покрытых указанными лигандами. На рентгенограммах порошков КНП, покрытых ОК, наблюдаются рефлексы, характерные для селенида кадмия со структурой сфалерита. Лигандный обмен ОК на ГДТ или ГДФК не вызывает изменения кристаллической фазы КНП. Ранее показано, что кристаллическая решетка КНП CdSe характеризуется небольшим тетрагональным искажением по сравнению с объемным CdSe. Это приводит к появлению «запрещенного» рефлекса при  $2\theta \approx 20^\circ$ , обусловленного дифракцией рентгеновского излучения на плоскостях (110), а также к расщеплению рефлекса при  $2\theta \approx 42^\circ$ , обусловленного дифракцией рентгеновского излучения на плоскостях (220) на широкую

и узкую компоненты [6]. Для определения параметров искаженной кристаллической решетки КНП был проведен анализ полученных рентгенограмм в диапазоне  $2\theta = 35\text{--}55^\circ$  путем их аппроксимации с использованием функции Фохта.

Результаты РФА-анализа показали, что в КНП CdSe происходит изменение симметрии элементарной ячейки с кубической на тетрагональную [7]. Поскольку толщина КНП лежит в направлении [001], узкая компонента рефлекса при  $2\theta \sim 42^\circ$  была отнесена к дифракции на плоскости (220), а широкая компонента – к сумме дифракционных отражений на плоскостях (022) и (202). Для количественной характеристики искажения кристаллической решетки КНП при замене лигандов рассчитаны величины изменения параметров решетки в латеральном направлении и в направлении толщины КНП. Проведенные расчеты позволили установить, что при замещении ОК на ГДТ или ГДФК происходит неравномерное искажение тетрагональной структуры КНП, проявляющееся в сжатии кристаллической решетки в латеральном направлении и ее расширении в направлении толщины (рис. 2).

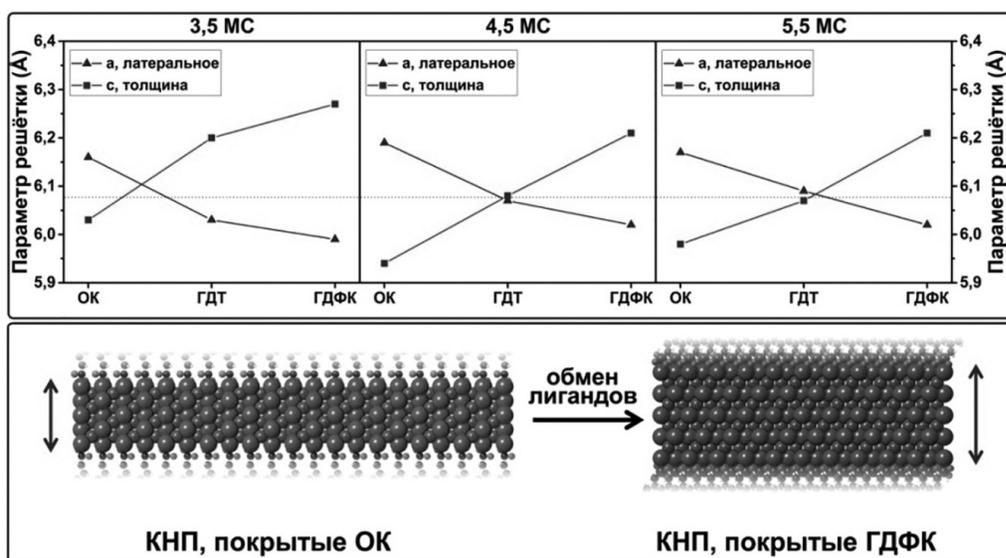


Рис. 2. Изменение параметров кристаллической решетки КНП CdSe толщиной 3,5, 4,5 и 5,5 нм, покрытых ОК, ГДФК и ГДТ (сверху), и схема искажения кристаллической решетки КНП, происходящего во время лигандного обмена (снизу) [8]

Подобный характер искажения кристаллической решетки в КНП может быть вызван рядом факторов: вандерваальсовым взаимодействием алкильных цепей или стерическим расталкиванием функциональных групп поверхностных лигандов, реконструкцией поверхности, вызванной взаимодействием неорганического ядра КНП с функциональными группами лигандов. Ана-

лиз методом ИК-спектроскопии показал, что на поверхности КНП происходит упорядочивание молекул лигандов, содержащих насыщенные алкильные цепи, в результате их дисперсионного взаимодействия между собой. В случае ГДТ сжатие кристаллической решетки в латеральном направлении может быть связано с формированием поверхностного квазимонослоя Cd–S. Формирование такого квазимонослоя Cd–S на поверхности КНП CdSe, стабилизированных алифатическими тиолами, было ранее установлено с использованием КР-спектроскопии. Подобное сжатие решетки КНП в латеральном направлении после обработки ГДФК также может быть связано с формированием поверхностного квазимонослоя Cd–O. Расширение кристаллической решетки в перпендикулярном направлении связано с перераспределением напряжения сжатия в латеральном направлении, создаваемого поверхностными лигандами.

Анализ влияния лигандного обмена на оптические свойства КНП CdSe с использованием абсорбционной спектроскопии и ФЛ спектроскопии представлен на рис. 3. Из него видно, что при замене ОК на поверхности КНП на ГДТ или ГДФК происходит сдвиг экситонных переходов в спектрах поглощения в длинноволновую область на величину порядка  $\Delta E \sim 240$  мэВ. Такие спектральные сдвиги могут ассоциироваться с искажением кристаллической решетки КНП, а не с влиянием концевых групп лигандов на положение энергетических уровней за счет донорно-акцепторных эффектов.

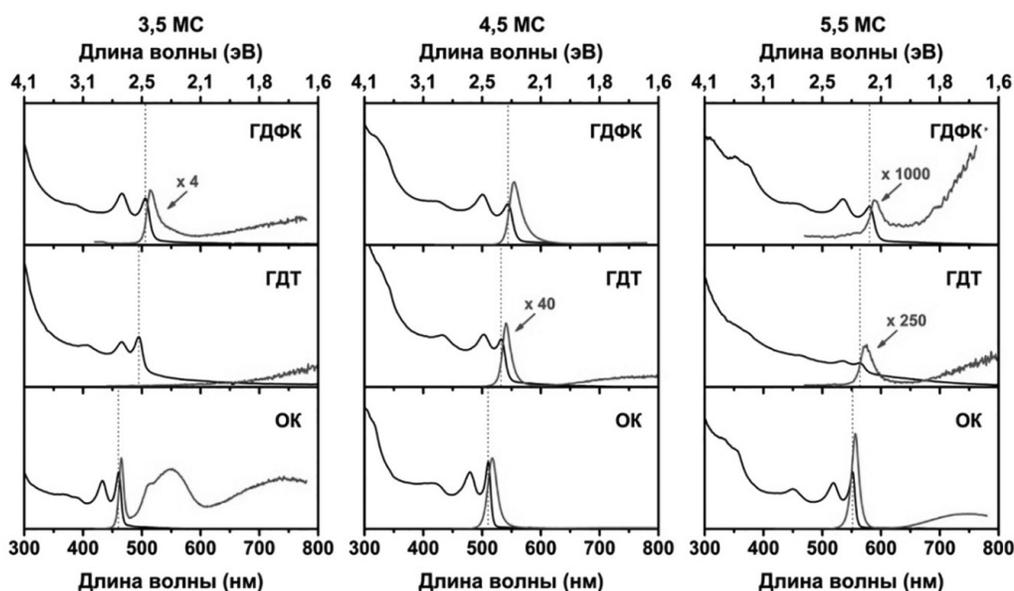


Рис. 3. Спектры оптического поглощения и ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 400$  нм) КНП CdSe толщиной 3,5, 4,5 и 5,5 МС, имеющих лигандный монослой из ГДФК, ГДТ и ОК.

Пунктирной линией обозначены положения максимумов полосы первого экситонного перехода соответствующих КНП [7, 8]

На рис. 4 приведена зависимость величины спектрального сдвига полосы первого экситонного перехода КНП, покрытых различными лигандами, от степени искажения параметра кристаллической решетки в направлении толщины относительно КНП, покрытых ОК.

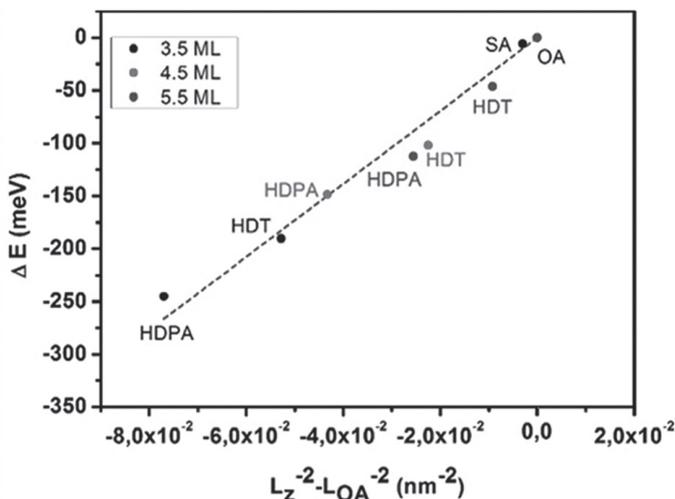


Рис. 4. Зависимость величины спектрального сдвига полосы первого экситонного перехода КНП CdSe толщиной 3,5, 4,5 и 5,5 МС, покрытых ОК, ГДТ и ГДФК, от степени искажения их кристаллической решетки в направлении толщины [7]

Из рис. 4 видно, что уменьшение энергии экситонных переходов линейно связано с увеличением толщины КНП в направлении размерного квантования энергии электронно-дырочных пар. Ослабление режима размерного квантования происходит за счет увеличения толщины КНП. Таким образом, полученные результаты позволили наглядно продемонстрировать новую возможность управления фундаментальным параметром квантоворазмерной полупроводниковой наночастицы, таким как эффективная ширина запрещенной зоны, не за счет изменения ее химического состава или размерности, а через влияние поверхностных лигандов на ее кристаллическую структуру.

#### ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ АНСАМБЛЕЙ И ЛАТЕРАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОНОСЛОЕВ КНП CdSe

Формирование организованных ансамблей полупроводниковых нанокристаллов представляет большой интерес для ряда различных практических приложений, включая оптоэлектронику, сенсорику, фотовольтаику и др. Важной задачей является разработка экспериментальных методов формирования организованных ансамблей нанокристаллов с контролируемой структурой и функ-

циональными свойствами. Сравнительно недавно была продемонстрирована возможность получения слоистых структур на основе КНП CdSe путем контролируемого нарушения коллоидной стабильности КНП в гексане [9, 10]. Такие организованные слоистые структуры представляют интерес для создания люминесцентных конвертеров света, светоизлучающих структур. Самоорганизация КНП может приводить к формированию слоистых структур с контролируемой ориентацией КНП и их оптического диполя в пространстве.

При исследовании процесса лигандного обмена на поверхности КНП CdSe нами обнаружено явление самоорганизации таких КНП в слоистые агрегаты. В данном разделе представлены результаты исследования этого процесса, которые позволили разработать качественно новый подход к получению слоистых агрегатов КНП. Для получения слоистых агрегатов к коллоидному раствору КНП CdSe толщиной 4,5 нм в хлороформе добавляли аликвоты растворов различных лигандов в хлороформе, а формирование агрегатов КНП контролировали методом динамического рассеяния света (ДРС). На рис. 5 представлено изменение среднего гидродинамического размера агрегатов КНП CdSe в зависимости от времени обработки.

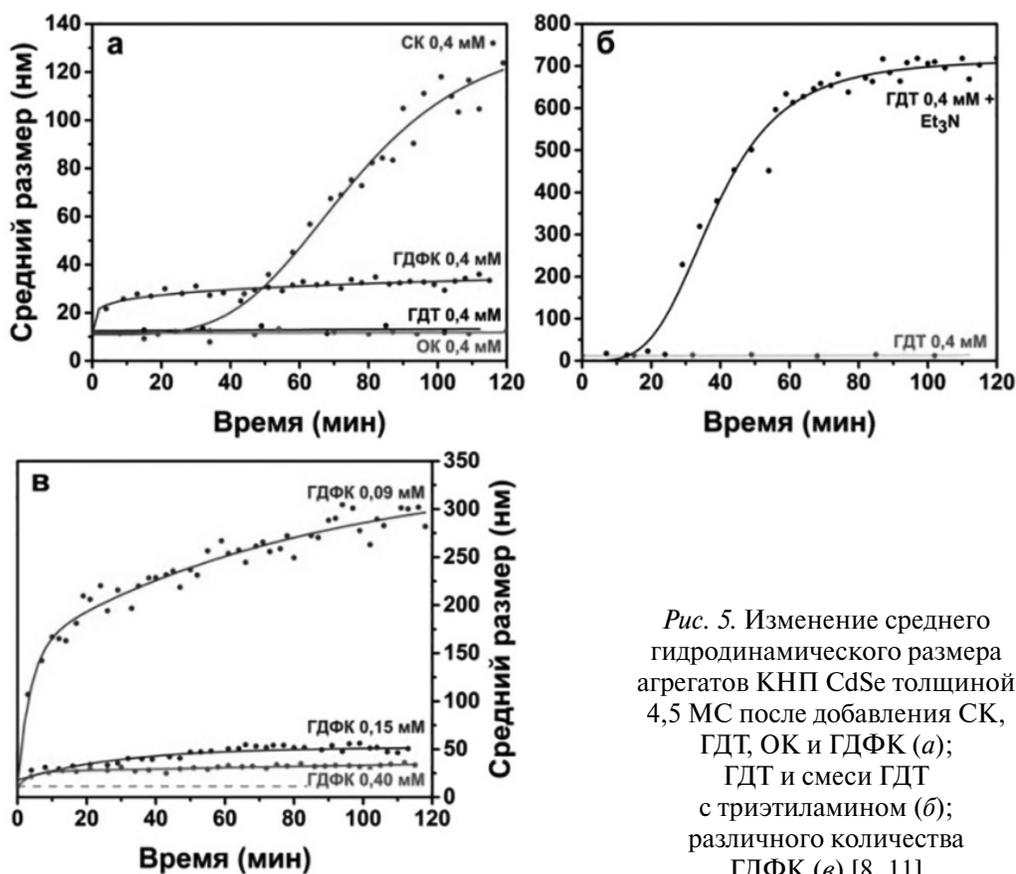


Рис. 5. Изменение среднего гидродинамического размера агрегатов КНП CdSe толщиной 4,5 нм после добавления СК, ГДТ, ОК и ГДФК (а); ГДТ и смеси ГДТ с триэтиламино (б); различного количества ГДФК (в) [8, 11]

При добавлении ГДФК агрегация начинается практически сразу после введения лиганда, а средний размер агрегатов перестает расти через  $\sim 10$  мин. В случае СК индукционный период агрегации составляет около 30 мин, в то время как добавление такого же количества ОК не приводит к агрегации. При добавлении ГДТ к коллоидному раствору КНП CdSe образование агрегатов наблюдается только в присутствии триэтиламина как депротонирующего агента.

В ряду ГДФК–СК–ГДТ наблюдается корреляция скорости агрегации и среднего размера формируемых агрегатов с кислотностью молекул, вызывающих самосборку КНП:  $pK_a$  (ГДФК) = 2,6,  $pK_a$  (СК) = 4,8–5,6,  $pK_a$  (алкантиолы)  $\sim 10$ –11. Это согласуется с механизмом процесса обмена лигандов X-типа, включающего стадию протонного обмена. Чем сильнее кислота, тем быстрее протекает процесс обмена лигандов и образование КНП, на поверхности которых значительная часть исходного лигандного слоя ОК замещена на вводимые лиганды. Механизм процесса агрегации КНП в слоистые суперструктуры схож с механизмом Ла Мера нуклеации и роста коллоидных наночастиц в растворе. Процесс лигандного замещения приводит к быстрому образованию большого числа малых агрегатов КНП. Затем агрегация замедляется ввиду того, что значительная часть КНП уже связана в «зародышевые» агрегаты.

Данное предположение также подтверждается тем, что при повышении концентрации вводимого лиганда образуются агрегаты меньшего размера (рис. 5, в). Среднее расстояние между КНП в агрегатах линейно возрастает с увеличением длины алкильной цепи лиганда. Это связано с тем, что наибольшее расстояние между соседними КНП в агрегате должно быть пропорционально удвоенной длине алкильной цепи молекул лигандов  $l_{\max}$  в соответствии с формулой [12]:

$$l_{\max} = 1,5 + 1,265 \cdot n_C,$$

где  $n_C$  – число атомов углерода в алкильной цепи.

Результаты измерения среднего расстояния между КНП в агрегатах меньше теоретического расстояния, равного удвоенной длине молекул лигандов, что свидетельствует о том, что при агрегации КНП происходит частичное перекрывание их лигандных оболочек. При этом отклонение измеренного расстояния от рассчитанных значений возрастает по мере увеличения длины цепи.

Современная тенденция развития химии и физики упорядоченных наноразмерных систем определяется переходом к стратегиям контролируемой самоорганизации структурных наноэлементов в ансамбли с заданным строением и свойствами. Формирование планарных структур и ультратонких покрытий из полупроводниковых нанокристаллов на межфазной границе позволяет не только исследовать закономерности поведения вещества в двумерном пространственно-ориентированном состоянии, но и создавать гибридные наносистемы для ряда практических приложений от миниатюрных сенсорных элементов до компонентов программируемых устройств и оптических переключателей.

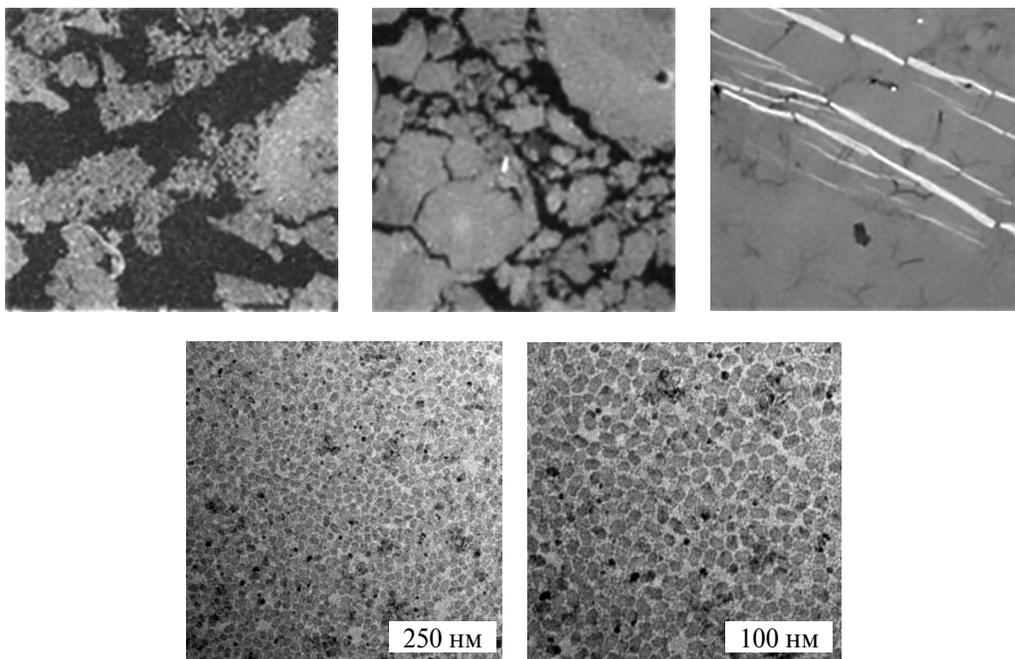
В данном разделе представлены методики формирования тонкопленочных ансамблей латерально-ориентированных КНП CdSe в виде субмонослойных пленок на различных подложках с использованием методов Ленгмюра и Ленгмюра – Блоджетт, а также результаты исследования фундаментальных оптических свойств ансамблей латерально-ориентированных КНП.

Для получения пленок латерально-ориентированных КНП и исследования их оптических свойств был использован принцип растекания коллоидного раствора гидрофобных КНП в органическом растворителе, нанесенного на водную поверхность с последующим испарением растворителя. Полученные пленки КНП переносили с водной поверхности на подложку методом погружения или улавливания. Предложенная методика представляет собой аналог технологии Ленгмюра – Блоджетт для молекулярных систем [13]. Эта методика ограничивает круг возможных растворителей нанокристаллов, включая хлороформ, гексан, толуол, тетрахлорэтилен и др., по критерию хорошей растворимости КНП и эффективному растеканию по поверхности воды. В ходе эксперимента установлено, что оптимальным растворителем является хлороформ, в котором удается достичь достаточной объемной концентрации КНП без потери агрегативной устойчивости.

Получение субмонослойных пленок методом Ленгмюра – Блоджетт в одноименной ванне проводили с КНП CdSe/CdS/ZnCdS типа «ядро–оболочка» в хлороформе, имеющих на поверхности лигандный монослой ГДТ. В качестве субфазы, на которую наносили коллоидный раствор КНП, использовали дистиллированную воду. После нанесения поверхностную пленку КНП сжимали подвижным барьером, при сжатии контролировали поверхностное давление с помощью весов Вильгельми. Для получения плотноупакованной пленки без дефектов сжатие проводили до достижения поверхностного давления 20–30 мН/м. В качестве подложки использовали предметное стекло с помещенной на него сеточкой для электронной микроскопии, покрытой пленкой коллодия.

Типичная изотерма поверхностного давления пленки КНП на поверхности воды, формируемая методом Ленгмюра – Блоджетт, имеет три характерных участка: 1 – пленка КНП разреженная, контакта между КНП нет, поэтому со сжатием пленки роста поверхностного давления не происходит; 2 – возникают места контакта, образование протяженной субмонослойной пленки и ее уплотнение, вследствие чего происходит рост поверхностного давления; 3 – коллапс пленки, образование трещин и формирование многослойной пленки, что значительно увеличивает скорость роста поверхностного давления. Подобный характер изменения позволяет однозначно определить величину поверхностного давления, при котором формируется монослой плотноупакованных КНП. Следует отметить, что для каждого конкретного типа КНП и лиганда поверхностное давление плотноупакованной пленки КНП различно.

На рис. 6 представлены флуоресцентные микроскопические изображения монослойной пленки КНП CdSe/CdS/ZnCdS, соответствующей различным стадиям сжатия пленки, а также характеристические ПЭМ-снимки участков монослоев КНП CdSe, полученных методом Ленгмюра – Блоджетт.



*Рис. 6.* Люминесцентные микроскопические снимки монослойной пленки КНП CdSe/CdS/ZnCdS от начала процесса сжатия до коллапса (вверху, слева направо). ПЭМ-снимки монослойной пленки КНП CdSe/CdS/ZnCdS (внизу)

Из рис. 6 следует, что монослойные пленки КНП, полученные методом Ленгмюра – Блоджетт, обладают латеральной ориентацией, большой однородностью и отсутствием пустых протяженных участков, что открывает возможности для применения таких пленок в фотовольтаике и дисплейных технологиях. В частности, латерально-ориентированные КНП могут испускать пространственно-направленное излучение в силу преимущественной ориентации оптического диполя в плоскости КНП. Для исследования угловых и поляризационных зависимостей ФЛ от латерально-ориентированных КНП CdSe в сотрудничестве с группой профессора У. Вогон из Технического университета в Берлине был проведен эксперимент с использованием высокоапертурной  $2Dk$ -space методики. Образец монослойной пленки КНП CdSe помещали на поверхность тонкого покровного стекла и фиксировали на высокоапертурном объективе с помощью иммерсионной жидкости. ФЛ КНП CdSe возбуждали лазерным лучом, сфокусированным объективом. Луч люминесценции собирали посредством того же объектива и направляли на детектор. Угловую зависимость возбуждения ФЛ изучали путем сканирования лазерным лучом поперек апертуры объектива, а угловую зависимость ФЛ – посредством селекции угла сбора излучения от пятна возбуждения [14]. На рис. 7 представлены угловые зависимости ФЛ и возбуждения ФЛ латерально-ориентированных КНП CdSe толщиной 4,5 нм.

В качестве образца сравнения использовали монослой КТ CdSe с длиной волны ФЛ близкой к таковой для КНП CdSe толщиной 4,5 МС. КТ CdSe поглощают и излучают свет со случайной поляризацией и круговой индикатрисой в силу случайной ориентации оптического диполя в сферических наночастицах CdSe.

Сопоставление индикатрис ФЛ и возбуждения ФЛ КНП CdSe в сравнении с КТ CdSe показало гораздо большую пространственную направленность излучения от КНП CdSe по сравнению с КТ. Основным фактором, обеспечивающим пространственно-направленную ФЛ от латерально-ориентированных КНП CdSe, является пространственная ориентация оптического диполя, ответственного за излучательную рекомбинацию в области первого экситонного перехода. В отличие от сферических КТ в КНП CdSe оптический диполь ориентирован в плоскости КНП и формирует излучение, направленное преимущественно перпендикулярно плоскости КНП.

Полученные экспериментальные результаты имеют важную практическую значимость. Многослойные структуры на основе латерально-ориентированных люминесцентных КНП интересны для создания новых типов люминесцентных дисплеев, аналогичных представленным на рынке телевизорами фирмы Samsung и других на основе КТ (QDTV). В отличие от КТ, имеющих однородное пространственное излучение, дисплеи на основе КНП будут иметь более яркое и контрастное изображение и более насыщенные цвета.

### ДВУМЕРНЫЕ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫЕ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КНП CdSe

В данном разделе изложены результаты исследования структурных и оптических свойств нового типа атомарно-плоских полупроводниковых гетеронаноструктур с электронными гетеропереходами I и II типов, представляющих собой КНП CdSe с эпитаксиальными «крыльями» из CdS или CdTe. Для получения двумерных гетеро-КНП CdSe—CdS типа «ядро—крылья» коллоидно-химическим методом сначала синтезировали КНП CdSe толщиной 4,5 МС. Затем при температуре 200 °С проводили реакцию между прекурсорами кад-

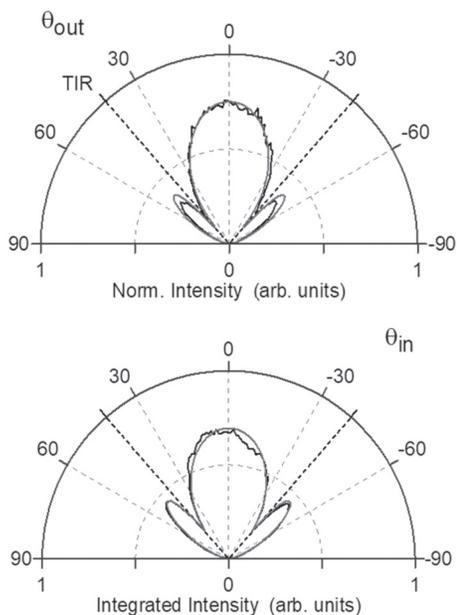


Рис. 7. Угловая зависимость ФЛ (вверху) и возбуждения ФЛ (внизу) монослоя латерально-ориентированных КНП CdSe толщиной 4,5 МС [14]

мия и серы в присутствии КНП CdSe. Путем подбора условий реакции удалось осуществить двумерный рост фазы CdS не на базальных плоскостях КНП CdSe, а на их торцах. ПЭМ-снимки КНП CdSe толщиной 4,5 нм до и после наращивания «крыльев» CdS представлены на рис. 8. Они демонстрируют, что по мере добавления прекурсоров кадмия и серы происходит увеличение латерального размера КНП. Проведенный анализ кристаллической структуры КНП CdSe до и после наращивания «крыльев» CdS методом дифракции электронов с помощью ПЭМ показал, что дифракционная картина соответствует фазам CdSe и CdS с кристаллической структурой типа цинковой обманки.

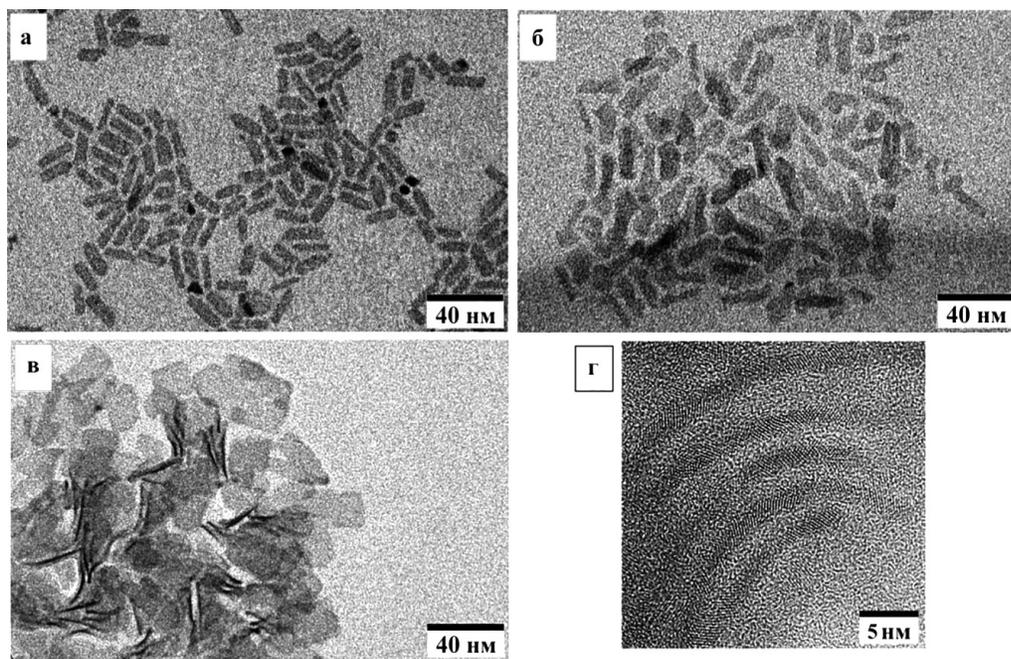


Рис. 8. ПЭМ-снимки КНП CdSe толщиной 4,5 нм до и после наращивания «крыльев» CdS: до добавления смеси прекурсоров кадмия и серы (а), после добавления 30 % прекурсоров (б), после окончания синтеза (в, г) [3, 15]

Рисунок 8 иллюстрирует ПЭМ-снимки с элементным картированием единичных плоских гетеро-КНП CdSe–CdS со структурой «ядро–крылья». Данные элементного картирования показывают, что атомы Se присутствуют только в центральной области КНП, в то время как атомы S локализованы по краям. При этом атомы кадмия равномерно распределены по всему объему КНП. Установлено, что при синтезе гетеро-КНП CdSe–CdS типа «ядро–крылья» увеличение латерального размера исходных нанопластинок CdSe обусловлено не их перекристаллизацией, а наращиванием фазы CdS с образованием двумерной гетеронаноструктуры.

Механизм формирования гетеро-КНП CdSe–CdS типа «ядро–крылья» основан на том, что в присутствии ацетат-ионов в реакционной среде происходит блокировка роста в вертикальном направлении на базальных плоскостях КНП CdSe, а не формирование эпитаксиальной оболочки. В качестве прекурсора кадмия была использована соль относительно короткоцепочечной карбоновой кислоты, в то время как длинноцепочечные жирные кислоты могут блокировать двумерный рост сульфида кадмия по краям CdSe, тем самым провоцируя изотропный рост оболочки. Еще один фактор, провоцирующий рост CdS по краям КНП CdSe, связан с низкой реакционной способностью комплекса серы с октаэдром, в то время как рост эпитаксиальной оболочки CdS осуществляется с применением более реакционноспособных прекурсоров, таких как бис(триметилсилил)сульфан, тиоацетамид, сульфиды натрия или аммония.

На рис. 9 представлены спектры оптического поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ коллоидных растворов КНП CdSe толщиной 4,5 МС до и после наращивания эпитаксиальных «крыльев» CdS различного размера. Как видно из рис. 9, *а*, спектр возбуждения ФЛ (кривая 3) хорошо согласуется со спектром поглощения (кривая 2) КНП CdSe. После добавления 30 % смеси прекурсоров кадмия и серы в спектре поглощения наблюдается новая полоса с максимумом при  $\lambda = 410$  нм, интенсивность которой растет по мере

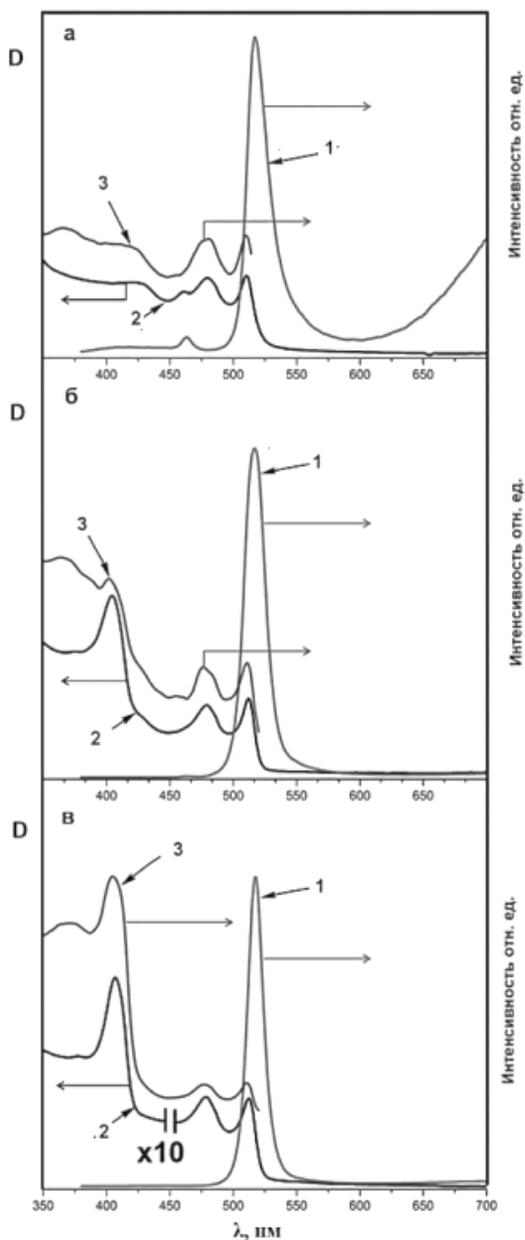


Рис. 9. Спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм), поглощения (2) и возбуждения ФЛ ( $\lambda_{\text{рег}} = 525$  нм) (3) КНП CdSe толщиной 4,5 МС до и после наращивания «крыльев» CdS: до добавления смеси прекурсоров кадмия и серы (*а*), после добавления 30 % прекурсоров (*б*), после окончания синтеза (*в*) [3, 15]

добавления прекурсоров CdS. Однако в спектрах ФЛ не наблюдается появления каких-либо новых полос, связанных с этим оптическим переходом. В то же время спектр возбуждения ФЛ полностью соответствует спектру поглощения, в том числе на нем появляется полоса с максимумом на 410 нм, что свидетельствует о формировании гетеронаноструктуры с эффективным переносом энергии или заряда между элементами наногетероструктуры.

Оптический переход при  $\lambda = 410$  нм, возникающий в спектрах поглощения после добавления прекурсоров CdS к КНП CdSe, соответствует полосе первого экситонного перехода атомарно-плоских нанопластинок CdS толщиной 4,5 нм, что доказывает эпитаксиальный характер роста атомарно-плоских «крыльев» сульфида кадмия на торцах КНП CdSe. Таким образом, в данных гетеро-КНП CdSe–CdS реализуется эффект «фотонной антенны», который состоит в переносе фотогенерируемых электронно-дырочных пар, возбуждаемых при поглощении фотонов в «крыльях» более широкозонного CdS, на ядро КНП CdSe, где происходит их излучательная рекомбинация (рис. 10).

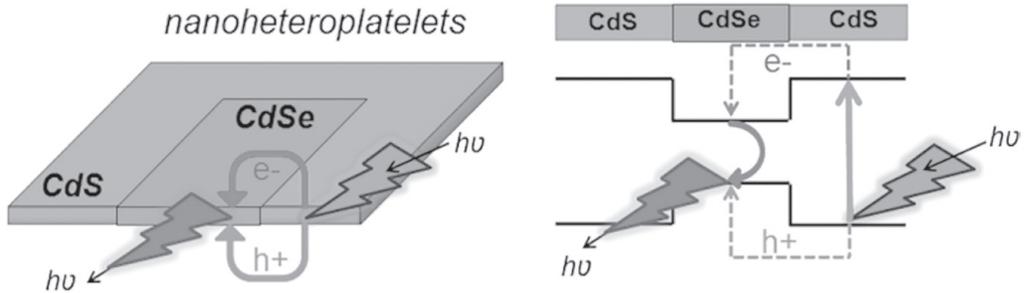


Рис. 10. Принцип действия «фотонной антенны» в полупроводниковых гетеро-КНП CdSe–CdS типа «ядро–крылья» [15]

Разработанная методика синтеза гетеро-КНП CdSe–CdS использована для получения других типов двумерных коллоидных гетероструктур CdSe–CdTe и CdTe–CdSe типа «ядро–крылья» II типа. Для формирования гетеро-КНП CdSe–CdTe в качестве стартовых ядер использовали аналогичные КНП CdSe толщиной 4,5 нм. Путем замены прекурсора халькогена натриоктилфосфинтеллурид в присутствии ацетат-ионов был обеспечен эпитаксиальный рост CdTe на торцах КНП CdSe. На рис. 11 приведены ПЭМ-снимки ядер CdSe толщиной 4,5 нм до (а) и после (б) наращивания «крыльев» CdTe, а также элементное картирование. Видно, что после наращивания крыльев CdTe латеральный размер КНП возрастает по всем направлениям, что согласуется с предыдущими результатами по формированию аналогичных гетеро-КНП CdSe–CdS [15].

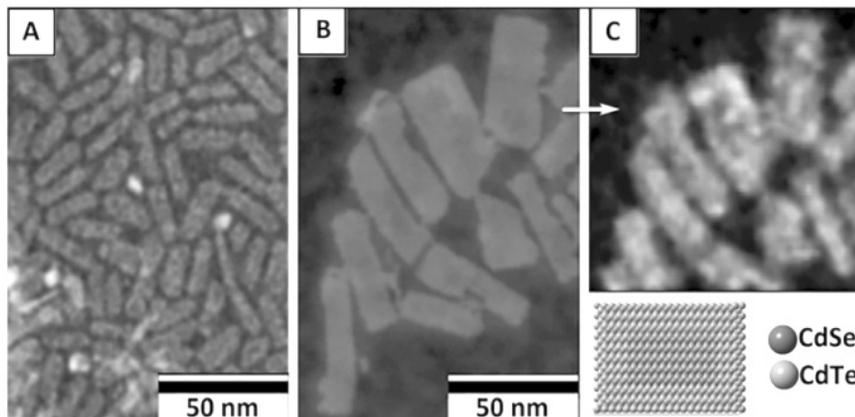


Рис. 11. ПЭМ-снимки ядер КНП CdSe толщиной 4,5 МС до (а) и после (б) наращивания «крыльев» CdTe и элементное картирование КНП CdSe–CdTe (в) [16]

Карта распределения атомов кадмия, селена и теллура по объему КНП показывает, что атомы селена сосредоточены в ядре гетероструктуры, а атомы теллура – в «крыльях». В то же время атомы кадмия равномерно распределены по всей структуре. Таким образом, данные элементного картирования указывают, что при таких условиях реакции наблюдается двумерный рост фазы CdTe только на боковых гранях КНП CdSe.

Спектры оптического поглощения и ФЛ КНП CdSe до и после формирования «крыльев» CdTe, представленные на рис. 12, показывают, что при формировании фазы CdTe спектральное положение полос поглощения КНП CdSe остается практически неизменным. При этом наблюдается появление новой полосы поглощения при  $\lambda = 556$  нм, которая может быть отнесена к оптическому переходу, характерному для индивидуальных КНП CdTe толщиной 4,5 МС.

В спектрах ФЛ гетеронанопластин CdSe–CdTe наблюдается исчезновение полосы ФЛ при  $\lambda = 510$  нм, характерной для первого экситонного перехода в КНП CdSe, и одновременное появление новой полосы ФЛ при  $\lambda = 662$  нм, которая не может быть отнесена к прямым экситонным переходам в КНП CdSe или CdTe толщиной 4,5 МС. Формирование подобной полосы ФЛ с большим стоксовым сдвигом относительно полос поглощения является отличительной особенностью гетероструктур с оптическим переходом II типа. Образование сопряженной полупроводниковой гетероструктуры с переходом II типа также подтверждается тем, что спектр возбуждения полосы ФЛ при  $\lambda = 662$  нм гетеронанопластин CdSe–CdTe соответствует спектру поглощения гетеронанопластин. Это свидетельствует о том, что данная полоса ФЛ возбуждается как за счет фазы CdSe, так и фазы CdTe. Схожими оптическими свойствами обладают и инвертированные гетеро-КНП CdTe–CdSe, полученные путем формирования «крыльев» CdSe на КНП CdTe.

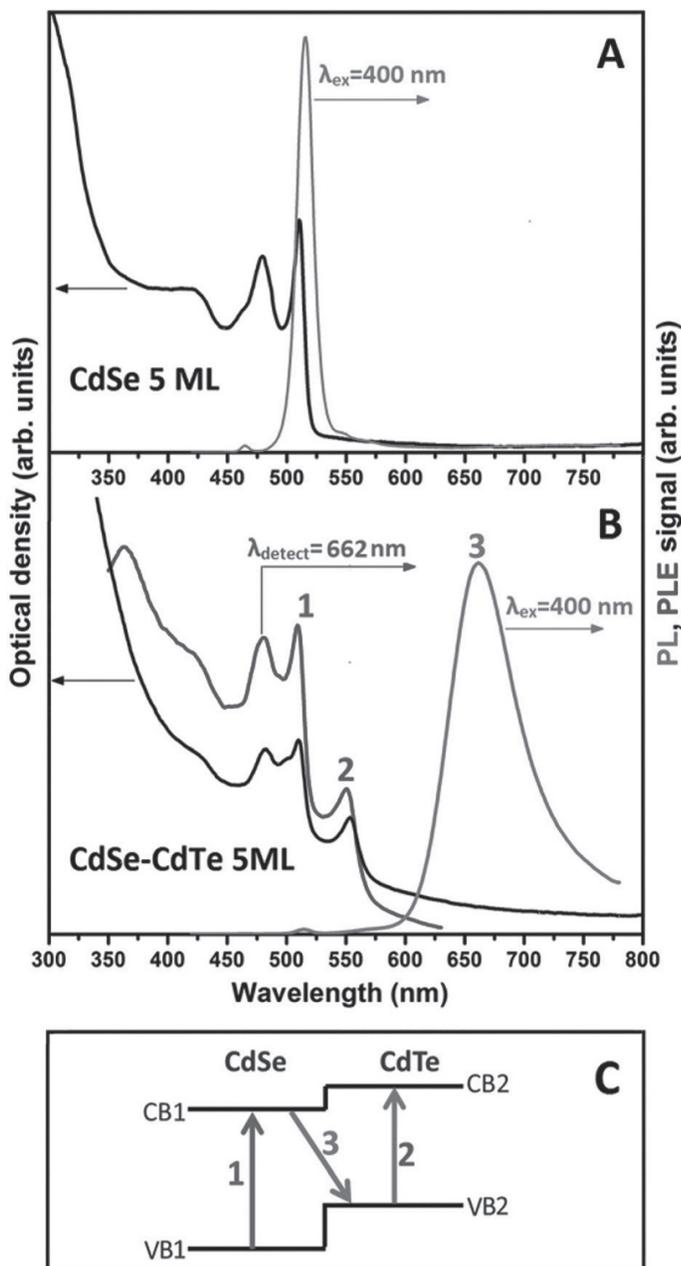
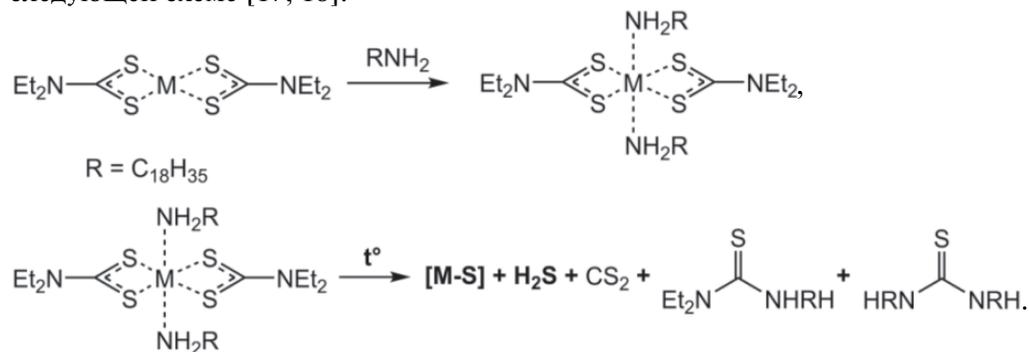


Рис. 12. Спектры поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ ядер КНП CdSe толщиной 4,5 МС до (а) и после (б) формирования «крыльев» CdTe и схематическая диаграмма энергетических уровней и оптических переходов в системе CdSe–CdTe (в) [16]

Для практических приложений КНП, таких как биомедицина или дисплейные технологии, наиболее предпочтительными являются полупроводниковые гетерокристаллы типа «ядро—оболочка», поскольку оболочка защищает ядро от фото- и химической деградации, а также увеличивает квантовый выход ФЛ. В случае КНП CdSe формирование полноценной оболочки возможно при отходе от условий двумерного горизонтального эпитаксиального роста на торцах КНП, как в случае гетеро-КНП типа «ядро—крылья». Для вертикального эпитаксиального роста оболочки CdS на базальных плоскостях CdSe необходимо отсутствие в реакционной смеси ацетат-ионов.

Для осаждения оболочки CdS использовали метод разложения диэтилди-тиокарбаматов кадмия  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  в присутствии олеиламина. При нагревании реакционной смеси олеиламин взаимодействует с  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  с образованием  $\text{H}_2\text{S}$  и реакционноспособных «мономеров»  $[\text{M}-\text{S}]$  ( $\text{M} = \text{Cd}$ ) согласно следующей схеме [17, 18]:



Однако наличие высоко реакционноспособного  $\text{H}_2\text{S}$  и «мономера»  $[\text{M}-\text{S}]$  обычно приводит к формированию отдельной фазы CdS без образования гомогенной эпитаксиальной оболочки CdS. На рис. 13 представлены ПЭМ-снимки исходных КНП CdSe до и после наращивания оболочки CdS с использованием  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  в качестве комбинированного прекурсора. Видно, что осаждение фазы CdS сопровождается формированием «отростков» преимущественно на вершинах КНП CdSe. Данные элементного картирования КНП CdSe/CdS показывают, что «отростки» состоят только из фазы CdS, что свидетельствует в пользу прямой реакции  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  с олеиламином, а также отсутствия перекристаллизации КНП CdSe и диффузии атомов селена в оболочку. При этом атомы серы распределены равномерно по всей структуре. Это указывает на формирование CdS не только в виде «отростков», но и в виде тонкой оболочки на базальных плоскостях КНП CdSe.

На рис. 14 представлены спектры поглощения и ФЛ КНП CdSe до и после формирования фазы CdS с использованием  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  в качестве комбинированного прекурсора.

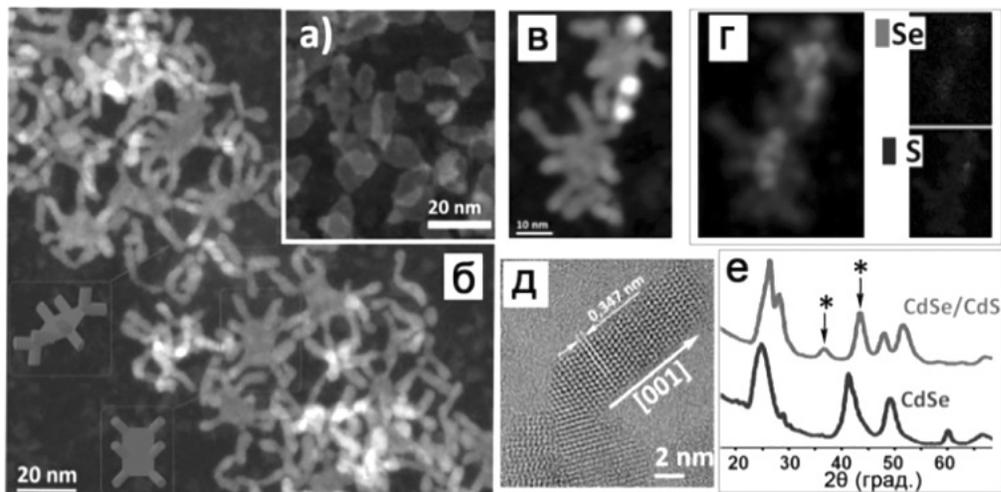


Рис. 13. ПЭМ-снимки КНП CdSe толщиной 4,5 МС до (а) и после (б) наращивания оболочки CdS с использованием Cd(DDTC)<sub>2</sub> в качестве комбинированного прекурсора. ПЭМ-снимок единичных КНП CdSe/CdS (в); соответствующие данные элементного картирования и отдельные карты распределения атомов серы и селена (г). ПЭМ-снимок высокого разрешения отдельного «отростка» (д) и рентгенограммы порошков КНП CdSe и CdSe/CdS (е) [8, 19]

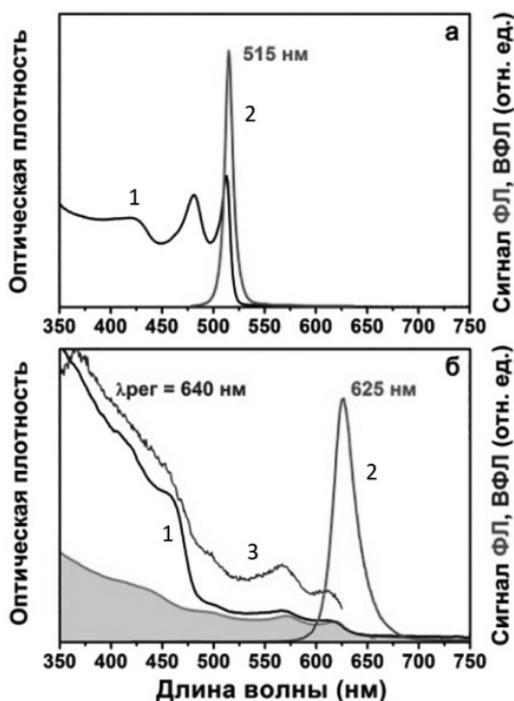


Рис. 14. Спектры поглощения (1), ФЛ (2) и возбуждения ФЛ (3) КНП CdSe толщиной 4,5 МС до (а) и после (б) осаждения CdS с использованием Cd(DDTC)<sub>2</sub> в качестве комбинированного прекурсора [8, 19]

Формирование фазы CdS приводит к сдвигу полос поглощения и ФЛ в длинноволновую область, что указывает на формирование оболочки CdS на базальных плоскостях КНП и связано с изменением диэлектрического окружения и ослаблением режима размерного квантования для экситонов в ядре CdSe.

В спектре поглощения гетеро-КНП CdSe–CdS наблюдаются увеличение интенсивности поглощения света с длиной волны  $\lambda < 460$  нм и появление широкой полосы с максимумом при  $\lambda \sim 460$  нм, которую можно отнести к поглощению света фазой CdS. При этом спектр возбуждения полосы ФЛ при  $\lambda = 640$  нм в гетеро-КНП CdSe–CdS совпадает со спектром поглощения. Это указывает на то, что появление новой полосы не связано с формированием отдельной фазы CdS за счет побочного процесса гомогенной нуклеации CdS в растворе, а обусловлено сопряжением электронных подсистем CdS и CdSe в гетероструктуре. «Отростки» CdS вносят основной вклад в поглощение света в коротковолновой области при  $\lambda < 460$  нм и играют роль «фотонных антенн» аналогично рассмотренным ранее гетеро-КНП CdSe–CdS типа «ядро–крылья».

Поскольку КНП CdSe имеют кубическую кристаллическую структуру, а данные ПЭМ высокого разрешения индивидуального «отростка» CdS и РФЭ указывают на гексагональную структуру, сделан вывод о том, что длинная ось «отростка» совпадает с направлением  $\langle 111 \rangle$  кубической решетки КНП CdSe, а его рост происходит в эпитаксиальном режиме на плоскостях (111) вдоль направления  $\langle 001 \rangle$  гексагональной решетки CdS (рис. 15).

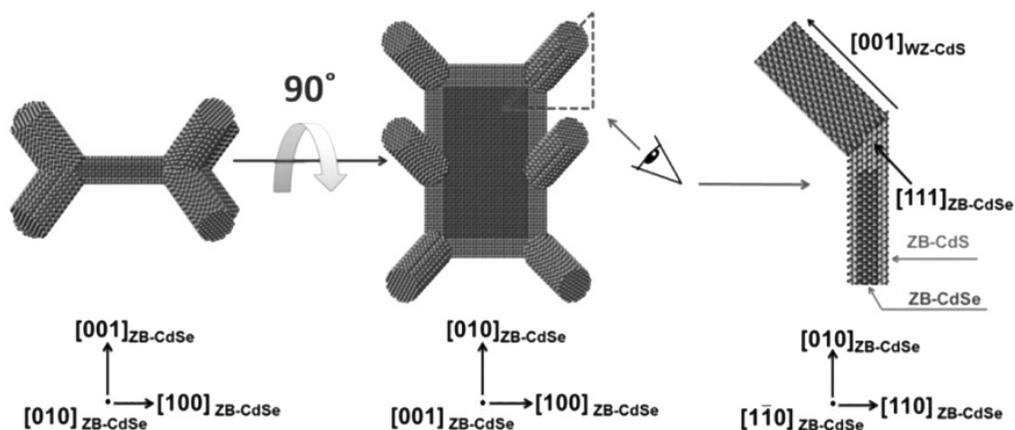


Рис. 15. Схема строения КНП CdSe–CdS [19]

Аналогичный механизм роста обуславливает формирование тетраподов CdSe, CdSe/CdS и CdSe/CdTe, в которых наблюдается рост стержнеобразных «отростков» со структурой вюрцита вдоль оси  $c$  на плоскостях (111) ядра со структурой сфалерита [20]. Образование гетероструктур, состоящих из фрагментов различной размерности с различающейся кристаллической структурой

рой, связано с возможностью халькогенидов кадмия формировать политипы «сфалерит–вюрцит», то есть структуры с разной последовательностью укладки слоев с идентичным расположением атомов Cd и Se. Наличие в реакционной смеси специфических лигандов, в частности олеиламина, провоцирует одномерный рост гексагональной фазы CdS.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контроль геометрии квантоворазмерных полупроводниковых нанокристаллов в процессе их коллоидно-химического синтеза и перехода от  $0D$  к  $1D$  КНП позволил обнаружить ряд новых фундаментальных научных эффектов по влиянию морфологии нанокристаллов, их поверхностных свойств на оптические эффекты, связанные с возбуждением и релаксацией электронно-дырочных пар. В частности, тип молекул, формирующих поверхностную лигандную оболочку, оказывает существенное влияние на деформацию кристаллической решетки нанопластин и, как следствие, их электронные и оптические свойства. Данный эффект может быть использован в оптических сенсорах на специфические молекулы в газовой и жидкой фазах, которые способны адсорбироваться на поверхности нанопластин. В то же время контролируемый лигандной оболочкой процесс самоассамблирования нанопластин в слоистые агрегаты позволяет получать модельные объекты для исследования коллективных электронных состояний и процессов переноса энергии/заряда в ансамблях двумерных нанокристаллов.

Возможность управления анизотропным ростом в КНП позволяет создавать уникальные гетеронаноструктуры, включающие нанопластины типа «ядро–крылья» и такие экзотические объекты, как «ядро–отростки», обладающие свойствами «фотонной антенны». Подобные нанокристаллы могут быть перспективными оптическими элементами фотовольтаических систем и люминесцентных конверторов света благодаря эффективному поглощению света в широком спектральном диапазоне, превращая его в узкополосное длинноволновое излучение или генерируя пространственно-разделенные заряды.

Практическое применение квантовых нанопластин в дисплейных технологиях связано с возможностью формирования на их основе тонкопленочных слоев, в том числе с контролируемой пространственной ориентацией. Формирование пространственно-направленного излучения от латерально-ориентированных КНП может позволить повысить яркость и цветовой контраст изображения. Кроме того, люминесцентные конверторы солнечного света на основе латерально-ориентированных КНП могут быть более эффективными для использования в фотовольтаических устройствах, чем классические сферические квантовые точки. Оставшиеся за рамками данного обзора результаты по оценке эффективности двухфотонного возбуждения ФЛ КНП CdSe ИК-лазером указывают на их значительный потенциал практического применения в биомедицине в качестве флуоресцентных маркеров с двухфотон-

ным возбуждением, позволяющих уменьшить автофлуоресцентный фон от клеток и тканей.

Работа выполнена в рамках задания 2.1.04.01 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», 2021–2025 гг.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Yoffe A. D.* Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems // *Adv. Phys.* 2001. Vol. 50, № 1. P. 1–208.
2. *Achtstein A. W., Schliwa A., Prudnikau A.* [et al.]. Electronic structure and exciton–phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12, № 6. P. 3151–3157.
3. *Прудников А. В.* Синтез и исследование структурных и оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов соединений  $A^{II}B^{VI}$  различной морфологии и химического состава : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04. Минск : БГУ, 2017.
4. *Cooper J. K., Franco A. M., Gul S.* [et al.]. Characterization of Primary Amine Capped CdSe, ZnSe, and ZnS Quantum Dots by FT-IR: Determination of Surface Bonding Interaction and Identification of Selective Desorption // *Langmuir.* 2011. Vol. 27, № 13. P. 8486–8493.
5. *Hostetler M. J., Stokes J. J., Murray R. W.* Infrared Spectroscopy of Three-Dimensional Self-Assembled Monolayers: *n*-Alkanethiolate Monolayers on Gold Cluster Compounds // *Langmuir.* 1996. Vol. 12, № 6. P. 3604–3612.
6. *Chen D., Gao Y., Chen Y.* [et al.]. Structure Identification of Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals with Atomic Flat Basal Planes // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 7. P. 4477–4482.
7. *Antanovich A., Achtstein A. W., Matsukovich A.* [et al.]. A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe nanoplatelets: the impact of an organic ligand shell // *Nanoscale.* 2017. Vol. 9, № 45. P. 18042–18053.
8. *Антанович А. В.* Получение, структура и физико-химические свойства коллоидных двумерных полупроводниковых наночастиц и их ансамблей : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21. Минск : БГУ, 2018.
9. *Abécassis B., Tessier M. D., Davidson P., Dubertret B.* Self-assembly of CdSe nanoplatelets into giant micrometer-scale needles emitting polarized light // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 2. P. 710–715.
10. *Guzelturk B., Erdem O., Olutas M.* [et al.]. Stacking in Colloidal Nanoplatelets: Tuning Excitonic Properties // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8, № 12. P. 12524–12533.
11. *Antanovich A., Prudnikau A., Matsukovich A.* [et al.]. Self-Assembly of CdSe Nanoplatelets into Stacks of Controlled Size Induced by Ligand Exchange // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, № 10. P. 5764–5775.
12. *Tanford C.* Micelle shape and size // *J. Phys. Chem.* 1972. Vol. 76, № 21. P. 3020–3024.
13. *Ulman A.* An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir–Blodgett to Self-Assembly. New York : Academic Press, Inc., 1991. P. 101–130.
14. *Scott R., Heckmann J., Prudnikau A. V.* [et al.]. Directed Emission of CdSe Nanoplatelets Originating from Strongly Anisotropic 2D Electronic Structure // *Nature Nanotechnol.* 2017. Vol. 12. P. 1155–1160.

15. Prudnikau A., Chuvilin M., Artemyev M. CdSe–CdS nanoheteroplatelets with efficient photoexcitation of central CdSe region through epitaxially grown CdS wings // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 39. P. 14476–14479.

16. Antanovich A. V., Prudnikau A. V., Melnikau D. [et al.]. Colloidal synthesis and optical properties of type-II CdSe–CdTe and inverted CdTe–CdSe core–wing heteronano-platelets // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, № 17. P. 8084–8092.

17. Dirksen A., Nieuwenhuizen P. J., Hoogenraad M. [et al.]. New mechanism for the reaction of amines with zinc dithiocarbamates // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Vol. 79, № 6. P. 1074–1083.

18. Jung Y. K., Kim J. I., Lee J.-K. Thermal Decomposition Mechanism of Single-Molecule Precursors Forming Metal Sulfide Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 1. P. 178–184.

19. Antanovich A., Prudnikau A., Grzhegorzhevskii K. [et al.]. Colloidal branched CdSe/CdS “nanospiders” with 2D/1D heterostructure // *Nanotechnology*. 2018. Vol. 29, № 39. P. 395604.

20. Milliron D. J., Hughes S. M., Cui Y. [et al.]. Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology // *Nature*. 2004. Vol. 430, № 6996. P. 190–195.

Поступила в редакцию 19.07.2021