

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

ГРАФОВА ВАЛЕРИЯ ПАВЛОВНА

**Атомарно-тонкие гибридные наноструктуры производных ZnSe:
синтез в коллоидных системах, структура и оптические свойства**

1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель

Васильев Роман Борисович
доктор химических наук

Официальные оппоненты

Альмяшева Оксана Владимировна
доктор химических наук, доцент, профессор РАН, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), заведующий кафедрой физической химии

Бричкин Сергей Борисович
доктор химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, зав. отделом нанофотоники

Головань Леонид Анатольевич
доктор физико-математических наук, доцент, Физический факультет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры общей физики и молекулярной электроники

Защита диссертации состоится «15» декабря 2023 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.000.0 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г.Москва, ул. Ленинские горы 1, стр.3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Еремина Е.А., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), grafovavp@my.msu.ru (Графова В.П., соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.8/2737>

Автореферат разослан «14» ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нанокристаллы и наноструктуры на основе халькогенидов цинка вызывают большой интерес в силу выраженных размерно-зависимых свойств и экситонных эффектов, перспективных для применения в фотокатализе, светодиодах, транзисторах, фотодетекторах, биосенсорах и т.д. Среди материалов A^{II}B^{VI} халькогениды цинка являются прямозонными полупроводниками со сравнительно большими запрещенными зонами (ZnS 3.7 эВ, ZnSe 2.7 эВ и ZnTe 2.2 эВ) и выраженными экситонными эффектами, что открывает путь к УФ спектральному диапазону. Все это делает задачу получения нанокристаллов и наноструктур халькогенидов цинка актуальной.

Многочисленные исследования показывают, что физические и химические свойства полупроводниковых кристаллов определяются не только элементным составом и размерами в силу квантово-размерных эффектов, но и формой наноструктуры. Таким образом, получение нанокристаллов различной морфологии – важная фундаментальная и прикладная задача, открывающая возможности новой степени контроля свойств. На данный момент существует множество работ по получению халькогенидов цинка в виде квантовых точек (0D) и наностержней (1D), однако исследования по двумерным наноструктурам или нанопластинкам (2D) халькогенидов цинка практически отсутствуют. Такого рода 2D нанопластинки с двумерной электронной структурой представляют новый класс полупроводниковых материалов с атомарно точной толщиной, заданной с точностью одной атомной плоскости, и рекордно узкими экситонными полосами поглощения и люминесценции, как было показано для 2D наноструктур халькогенидов кадмия, что исключительно важно для приложений фотоники и оптоэлектроники. Однако класс полупроводниковых 2D нанопластинок, выращенных коллоидными методами, ограничивается к настоящему времени почти исключительно халькогенидами кадмия. Основная причина заключается в том, что двумерный рост неслоистых халькогенидов цинка по методикам, ранее разработанным для халькогенидов кадмия, оказывается невозможен из-за меньшей свободной энергии их образования.

В литературе описан метод анизотропного коллоидного роста наноструктур CdSe, CuS и PbS посредством сборки кластеров «магического размера» в ламеллярной системе из коротко- и длинноцепочечных аминов. Преимущество такого метода в том, что он подходит как для широкого класса слоистых, так и не слоистых материалов. Поэтому в данной работе будет использоваться именно этот метод роста двумерных атомно-тонких нанопластинок халькогенидов цинка.

2D морфология наноструктур, помимо уникальной двумерной электронной структуры, интересна с точки зрения большой роли стабилизирующих лигандов. Большая доля атомов на поверхности вместе с предельно тонкой толщиной, составляющей единицы атомных плоскостей для 2D наноструктур, приводит к доминирующему вкладу атомов на поверхности

в свойства таких наноструктур. Как было показано для 2D наноструктур халькогенидов кадмия, образование ковалентных связей лиганд – поверхностные атомы, а также механические напряжения из-за несоответствия параметра кристаллической решетки и размера якорной группы лиганда, приводят к существенной модификации оптических свойств наноструктур. В дополнение, лиганды выполняют защитную функцию, стерически препятствуя окислению наноструктуры, а также позволяют модифицировать полярность поверхности наноструктур, обеспечивая их диспергируемость в растворителях различной природы.

Анализ литературы по полупроводниковым коллоидным наноструктурам (НС) показал, что в основном материалы на основе ZnSe представлены как 0D и 1D НС, при этом исследования в области двумерных НС практически отсутствуют, например, последний обзор по $A^{II}B^{VI}$ 2D НС из 580 ссылок на литературные источники содержит только две, посвященные селениду цинка, что еще раз подчеркивает новизну данной работы.

Таким образом, **целью данной работы** является разработка методик синтеза атомарно-тонких 2D наноструктур производных селенида цинка в коллоидных системах и исследование их состава, кристаллической структуры и оптических свойств.

В связи с этим в настоящей работе поставлены следующие **задачи**:

1) Разработать условия коллоидного роста двумерных атомарно-тонких наноструктур селенида цинка с толщиной менее нанометра в коллоидной системе олеат цинка – длинноцепочечные амины – прекурсор селена

2) Проанализировать формирование 2D наноструктур селенида цинка методом спектроскопии поглощения непосредственно в ходе роста в коллоидной системе

3) Разработать методики модификации поверхности наноструктур путем обмена нативных лигандов на лиганды X-типа различной природы, включая хиральные лиганды, и рост неорганической оболочки

4) Установить состав, кристаллическую структуру, морфологию и координацию лигандов для полученных наноструктур в зависимости от условий роста и последующего обмена лигандов

5) Определить оптические свойства полученных наноструктур комплексом методов в зависимости от условий синтеза

6) Установить корреляции между оптическими характеристиками экситонных переходов в полученных наноструктурах от их состава, морфологии и поверхностного лиганда с точки зрения достижения узкополосного поглощения и люминесценции

Объектами исследования являются двумерные атомарно-тонкие наноструктуры 2D ZnSe толщиной 2.5 и 4 монослоя (МС), полученные методом роста в коллоидных системах,

наноструктуры с модифицированной поверхностью 3.5, МС и 4.5 МС, полученные с помощью обмена лигандов, включая гетероструктуры ядро/оболочка состава ZnSe(3.5 МС)/ZnS(2.5 МС).

Научная новизна результатов проведенных исследований заключается в следующем:

- Найдены условия формирования популяций двумерных наноструктур селенида цинка с разной толщиной, заданной с точностью один монослой, в коллоидной системе олеиламин-октиламин-октадецен-олеат цинка, в том числе оптимальные условия формирования ранее неописанной популяции наноструктур с экситонным максимумом поглощения 293 нм

- Установлено, что популяция наноструктур ZnSe с экситонным максимумом поглощения 293 нм имеет кристаллическую структуру вюрцита и полярные базальные грани, терминированные атомами селена. Толщина данной популяции, установленная комплексом методов, составляет 0.6 нм (2.5 монослоя) при латеральном размере до 800 нм, а элементный состав отвечает формульному соотношению $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$. Показано, что данная популяция демонстрирует интенсивную экситонную люминесценцию

- Разработаны подходы к обмену лигандов на поверхности двумерных наноструктур $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$, в том числе получены наноструктуры с составом $[Zn_4Se_3L_2]$, где L – хлорид ион Cl^- , тиолатная форма тиогликолевой кислоты SCH_2COOH^- , тиолатная форма ацетилцистеина $SCH_2CHNHCH_3COCOON^-$. Проведение обмена лигандов позволило сдвигать спектральное положение узких экситонных полос поглощения до 40 нм в красную спектральную область, сохраняя экситонную люминесценцию в диапазонах УФ-А и УФ-В.

Практическая значимость результатов проведенных исследований работы обусловлена потребностью в методах синтеза полупроводниковых наноструктур, не содержащих кадмий, используемых в качестве материалов для создания оптических устройств. Полученные наноструктуры, проявляющие узкополосную люминесценцию в диапазонах УФ-А и УФ-В с заданным с точностью 1 нм спектральным положением максимума, представляют интерес для создания светоизлучающих устройств ультрафиолетового диапазона.

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов. Элементный состав наноструктур был проанализирован на основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Состав лигандов на поверхности наноструктур исследован методом ИК-Фурье спектроскопии. Морфология и размер наноструктур изучены методом просвечивающей электронной микроскопии, в том числе с картированием элементного состава. Кристаллическая структура образцов определена из данных электронной и рентгеновской дифракции. Оптические свойства проанализированы по совокупности данных спектроскопии поглощения, люминесценции, и кругового дихроизма, в том числе зарегистрированных в ходе синтеза.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Рост наноструктур ZnSe в системе олеат цинка-октадецен-олеил- и октиламин - элементный селен при низких (~ 120 °C) температурах позволяет получить двумерную морфологию и приводит к существенному увеличению латеральных размеров двумерных листов до 800 нм с трансформацией базальных плоскостей в анион-терминированные с сохранением структуры вюрцита, что соответствует составу наноструктур $[\text{Zn}_2\text{Se}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_3)]$.

- Полярные базальные плоскости наноструктур $[\text{Zn}_2\text{Se}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_3)]$ могут быть модифицированы путем обмена лигандов в полярных органических растворителях, что позволяет изменять состав наноструктур. Например, взаимодействие с ZnCl_2 приводит к формированию наноструктур состава $[\text{Zn}_4\text{Se}_3\text{Cl}_2]$, формально соответствующего прецизионному увеличению толщины точно на 2 атомных плоскости цинка, что обуславливает сдвиг экситонных полос поглощения и люминесценции в длинноволновую область.

- Прецизионно заданная толщина с точностью один монослой полученных наноструктур состава $[\text{Zn}_2\text{Se}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_3)]$ приводит к рекордно узким экситонным полосам (ширина ~ 10 нм) при комнатной температуре в спектрах поглощения и люминесценции вследствие отсутствия неоднородного уширения.

Личный вклад автора заключается в критическом анализе литературных данных, выборе условий экспериментов, синтезе образцов, анализе свойств комплексными методами и обобщении экспериментальных данных. Все экспериментальные данные, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. Часть инструментальных исследований выполнена при участии к. ф.-м. н. Зайцева В.Б. (спектры люминесценции), к.т.н. Абрамчука С.В. (ПЭМ), к. ф.-м. н. Табачковой Н.Ю. (ПЭМ), к. ф.-м. н. Максимова С.В. (ПЭМ), Баранова О.Е. (спектры КД), д.х.н. Кнотько А.В. (рентгеновская дифракция), к.х.н. Шаталовой Т.Б. (ТГА), Графова О.Ю. (РФЭС). В основу работы положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период 2019-2023 гг. в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Работа выполнена в рамках научных исследований по проекту РНФ № 22-13-00101.

Апробация работы. Результаты работы представлены в восьми международных и российских конференциях: XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2023", XXI Всероссийская конференция "Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов", Всероссийская научная конференция с международным участием "Енисейская фотоника — 2022", XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022", Международная научная конференция студентов,

аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», АПНХ-2020: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», VII Всероссийская конференция по наноматериалам.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 3 статьях в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, а также в тезисах 8 докладов на конференциях.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 118 страницах, содержит 87 рисунков, 9 таблиц, и 108 ссылок на литературные источники. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы.

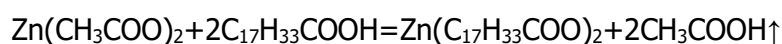
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обосновывается актуальность темы научно-квалификационной работы, а также формулируется цель и задачи исследования, продемонстрирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассмотрены основные характеристики и особенности кристаллической структуры и электронных свойств 3D, 2D, 1D, 0D полупроводников типа A^{IV}B^{VI}, методы их коллоидного синтеза. Затем представлены основные механизмы роста и оптические свойства, а также описаны возможности управления опто-электронными свойствами за счет обмена лигандов.

Во второй главе описаны используемые материалы и реагенты, методики получения двумерного селенида цинка и материалов на его основе, оборудование и методы исследования.

Синтез прекурсора катиона: в колбу объемом 25 мл помещали 137.5 мг двухводного ацетата цинка и олеиновую кислоту в объеме 442 мкл, что соответствует концентрации иона металла в синтетическом растворе 0.05 моль/литр:



Синтез проводили в среде октадецена-1 при температуре 180 °С в течение 90 мин в токе аргона. При масштабировании синтеза использовали трех и пяти кратное увеличение количества ацетата цинка и олеиновой кислоты, при этом в обоих случаях использовали по 9 мл октадецена.

Синтез двумерных наноструктур ZnSe 2.5 MC: в колбу объемом 25 мл помещали 59 мг порошка элементарного селена, 5 мл октиламина и 7 мл олеиламина, затем смесь дегазировали в течение 30 минут при 100 °С в токе аргона. Далее раствор нагревали до температуры синтеза 110-120 °С, затем в колбу инжескировали суспензию олеата цинка. Через 45-60 мин температуру повышали до 135 °С, а после видимой нуклеации устанавливали

на 110-120 °С. Нанопластинки росли в течение 180 мин, после прохождения синтеза в смесь добавляли триоктилфосфин для связывания непрореагировавшего селена. По достижении раствором комнатной температуры раствор наливали в вials вместе с равным объемом ацетона, затем центрифугировали в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, повторяли еще два раза. Полученные наноструктуры редиспергировали в чистом гексане объемом 4 мл. При масштабировании синтеза в три и пять раз использовали кратные увеличения реагентов, за исключением повышения объема октиламина с 25 до 31 мл из-за уменьшения объема октадецена.

Синтез двумерных наноструктур ZnSe 4 МС: проводили по вышеописанной методике, за исключением температуры синтеза, составлявшей 170 °С, и мгновенного протекания нуклеации. Полученные наноструктуры также редиспергировали в чистом гексане объемом 4 мл.

Синтез двумерных наноструктур ZnSe 3.5 МС: наноструктуры толщиной 2.5 МС осаждали из гексана ацетоном и переводили в соответствующий объем толуола. Из полученного раствора отбирали аликвоту 2 мл. Затем к ней наливали 2 мл 0.5 М раствора катиона Zn^{2+} в метаноле. В качестве источника ионов цинка использовали ацетат цинка двухводный, хлорид цинка и хлорид цинка двухводный. Через 30-60 минут раствор осаждали ацетоном, нанопластинки редиспергировали в чистом метаноле и 2 мл раствора ионов цинка, затем процедуру повторяли. Полноту обмена лиганда качественно оценивали по спектроскопии поглощения, и количество повторов обменов в метаноле варьировалось от 1 до 3-х раз. По окончании реакции обмена нанопластинки осаждали центрифугированием с добавлением 2 мл ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, после повторения процедуры нанопластинки редиспергировали в метаноле.

Синтез двумерных наноструктур ZnSe 4.5 МС: проводили аналогично методике получения наноструктур ZnSe 3.5 МС, но на основе популяции толщиной 4 МС. По окончании процесса обмена нанопластинки осаждали центрифугированием с добавлением 2 мл ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, после повторения процедуры нанопластинки редиспергировали в метаноле.

Синтез двумерных наноструктур ZnSeCys: наноструктуры 2.5 и 4 МС в аликвоте 2 мл гексана смешивали с 50 мг L-цистеина, растворенных в 2 мл метанола. Полученную смесь перемешивали на ротаторе в течении 60 мин, затем оставляли в покое до разделения слоев гексана и метанола. Слой с покрытыми новым лигандом наноструктурами очищали центрифугированием с добавлением равного объема толуола в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, полученный осадок редиспергировали в метаноле. Полноту обмена лиганда контролировали методом ИК-спектроскопии, однако для данных типов нанопластинок полное замещение не произошло из-за слабой силы взаимодействия лиганда с анионной и смешанной

поверхностями, эксперимент присутствует в рамках данной работы как метод исследования свойств поверхности наноструктур, в связи с отсутствием исчерпывающей информации в литературе.

Синтез двумерных наноструктур ZnSeAcCys: покрытие наноструктур 2.5 МС, 3.5 МС и 4 МС N-ацетил-L-цистеином осуществляли по описанной выше методике межфазного переноса, использовавшейся для обмена нативного лиганда на L-цистеин. Полноту обмена лиганда контролировали методом ИК-спектроскопии, цикл обмена повторяли вплоть до исчезновения характерных полос поглощения нативного лиганда в случае популяции 3.5 МС. Полученные наноструктуры редиспергировали в метаноле объемом 2 мл.

Синтез двумерных наноструктур ZnSeOLAm: раствор с популяцией 3.5 МС стабилизирован хлорид-анионами, способными образовывать водородную связь с аминокгруппой. Для обмена исходные наноструктуры из 2 мл метанола переводили в 2 мл толуола, смешанных с 100 мкл олеиламина. По прошествии 10 мин нанопластинки отмывали от избытка лиганда центрифугированием с равным объемом ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, процедуру повторяли еще один раз, осадок редиспергировали в гексане. Прикрепление второго слоя лиганда подтверждали ИК-спектроскопией и стабильностью нанопластинок в неполярном растворителе на примере гексана.

Синтез двумерных наноструктур ZnSeOA: нанопластинки популяции 3.5 МС покрывали олеиновой кислотой двумя методами. Первый состоит в том, чтобы прикрепить второй слой лиганда по водородной связи к хлорид-аниону на поверхности нанопластинки, как было описано выше. Во втором методе за исходные наноструктуры брали 2 мл с популяцией 3.5 МС в метаноле, полученные с помощью ацетата цинка, переводили в 2 мл толуола с 100 мкл олеиновой кислоты. Через 10 минут наноструктуры очищали от избытка кислоты центрифугированием с равным объемом ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, процедуру повторяли еще один раз, осадок редиспергировали в гексане. Прикрепление второго слоя лиганда подтверждали ИК-спектроскопией и стабильностью нанопластинок в неполярном растворителе на примере гексана.

Синтез двумерных наноструктур ZnSeTGA: в раствор объемом 2 мл с популяцией 3.5 МС, покрытой ацетат-анионом или хлорид-анионом в метаноле, добавляли 200 мкл тиогликолевой кислоты в 1 мл метанола, обмен происходил на ротаторе в течение 30 мин, затем нанопластинки осаждали равным объемом толуола в течение 5 мин на скорости 3500 об/мин, затем редиспергировали в метаноле. Процедуру обмена повторяли еще один раз. Полученные наноструктуры стабильны в полярных растворителях: метаноле, дегазированном n-метилформамиде и воде.

Синтез двумерных наноструктур ZnSeMPA: обмен лигандов проводили по аналогичной с тиогликолевой кислотой методике, с заменой на 3-меркаптопропионовую

кислоту. Полученные наноструктуры так же стабильны в полярных растворителях: метаноле, дегазированном н-метилформамиде и воде.

Синтез двумерных гетероструктур ZnSe/ZnS: в виалу с 2 мл нанопластинок с толщиной 3.5 МС, покрытых хлорид-анионом в метаноле, добавляли 2 мл 0.1 М раствора Na_2S в н-метилформамиде. Через 10 минут нанопластинки осаждали равным объемом смеси толуол/ацетонитрил в течение 10 минут на скорости 7000 об/мин, затем редиспергировали в метаноле. Следующим этапом к раствору добавляли 1 мл 0.5 М раствора ZnCl_2 , время прохождения обмена варьировалось от 30 до 60 мин, полноту обмена контролировали с помощью спектроскопии поглощения. При необходимости, процесс повторяли еще раз. Нанопластинки осаждали равным объемом ацетона в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин, затем редиспергировали в метаноле.

Методы исследования. Для характеристики полученных материалов в работе использован комплекс взаимодополняющих методов исследования:

- *Спектроскопия оптического поглощения* использовалась для изучения кинетики роста наноструктур, а также для оптимизации условий синтеза отдельных популяций, подтверждения полноты обмена лигандов для некоторых методик на качественном уровне.
- *Фотoluminesцентная спектроскопия* была выполнена для анализа состава наноструктур со стабильных растворов нанопластинок различной толщины в диапазоне 200-800 нм
- *Спектроскопия кругового дихроизма* была выполнена с целью исследования определения хирооптических свойств нанопластинок ZnSe, покрытых хиральными лигандами и подтверждающих их гибридизацию с поверхностью нанопластинки.
- *Рентгеновская дифракция* позволила вычислить период упаковки нанопластинок и определить кристаллическую структуру материала.
- *Просвечивающая электронная микроскопия* выполнена для определения латеральных размеров и морфологии нанопластинок. В рамках съемок были дополнительно выполнена электронная дифракция для уточнения кристаллической структуры материала
- *ИК-спектроскопия* использовалась как метод, позволяющий охарактеризовать взаимодействие поверхности нанопластинок с лигандами, в том числе подтвердить их обмен.
- *Термогравиметрический анализ* проведен целью изучения состава порошков, полученных путем высушивания тщательно очищенных от избытков лиганда наноструктур ZnSe.
- *Рентгенофлуоресцентный анализ* позволил определить с качественной точностью состав исследуемых образцов, исключая так называемые легкие элементы. Поэтому в данной работе РФЛА использовался для определения состава исходных наноструктур, а также подтверждения обмена лигандов на их поверхности.

- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) проводилась в качестве дополнительного метода установления состава наноструктур.

Результаты и их обсуждение.

Получение двумерного ZnSe в коллоидных системах.

Используемый в данной работе подход роста селенида цинка является адаптацией ранее разработанного метода синтеза двумерного селенида кадмия со структурой вюрцита. В работе были проведены коллоидные синтезы в ламеллярной системе из октиламина и олеиламина в диапазоне от 90 до 190 °С, что позволило определить оптимальные условия роста двух индивидуальных популяций с толщиной, соответствующей экситонному переходу 293 ± 1 нм (2.5 МС) и 347 ± 1 нм (4 МС) (рис. 1).

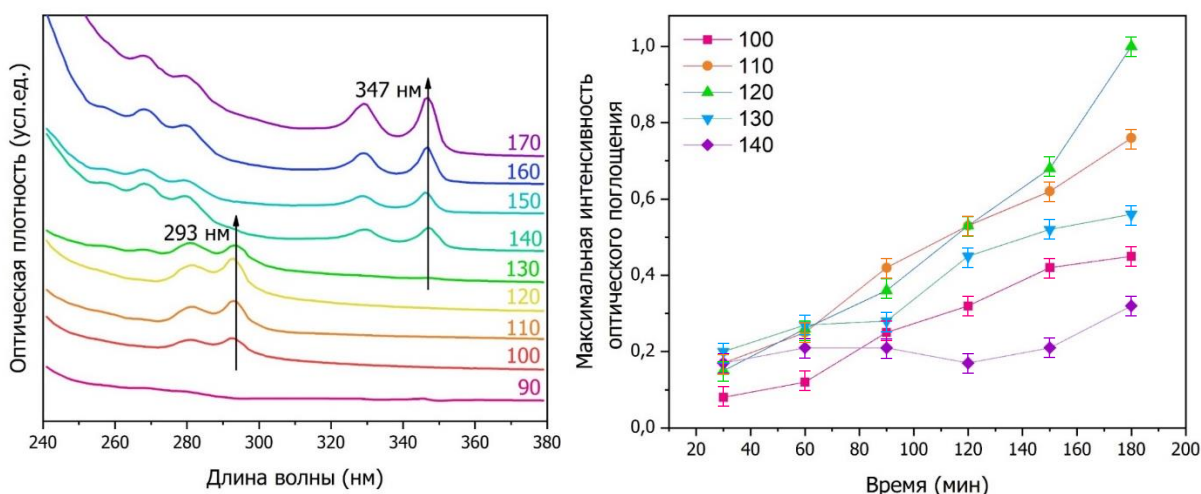


Рисунок 1. Спектры оптического поглощения, показывающие рост наноструктур ZnSe при температуре от 90 до 170 °С через 180 мин с момента нуклеации (слева) и зависимость максимальной интенсивности по экситонному переходу тяжелых дырок популяции 293 нм, полученной за период роста НЧ, от времени и температуры синтеза.

Были установлены особенности роста популяции 293 ± 1 нм. Обнаружено необычно продолжительное время индукции до 1 часа перед началом нуклеации и последующего роста (рис. 2). Формирование целевой популяции видимо на спектрах поглощения спустя 10-15 минут с момента видимой нуклеации, из чего было установлено оптическое поглощение для кластеров магического размера, формирующих представленные в работе популяции.

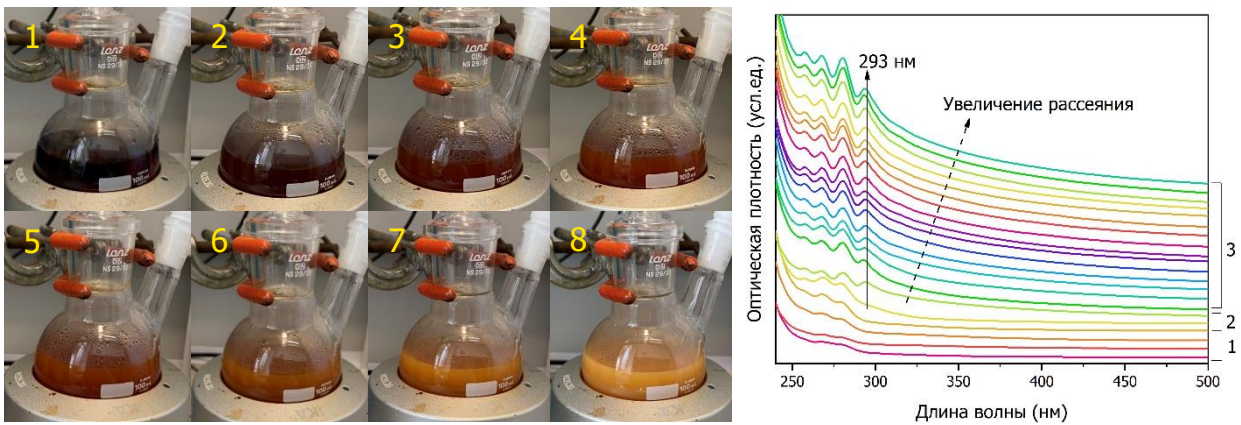


Рисунок 2. Фото реакционной смеси до момента нуклеации (1), и в течение 180 мин (2-8), а также Оптические спектры поглощения, отражающие кинетику роста на этапах формирования мономеров (1), зародышеобразования (2) и роста популяции ZnSe 2.5 МС при температуре 120 °С в течение 5 часов с интервалом в 15 минут.

Морфология нанопластинок ZnSe

Морфология наноструктур была изучена с помощью снимков ПЭМ. Как показало исследование, температурное различие в формировании нанопластинок популяций ZnSe толщиной 2.5 МС и 4 МС сказывается не только на толщине нанопластинок, что является вполне классическим эффектом для синтеза двумерных наноструктур, но и на их форме. В случае нанопластинок с поглощением 347 нм, мы можем наблюдать вполне типичную прямоугольную форму, характерную как для вюрцита, так и для сфалерита (рис. 3).

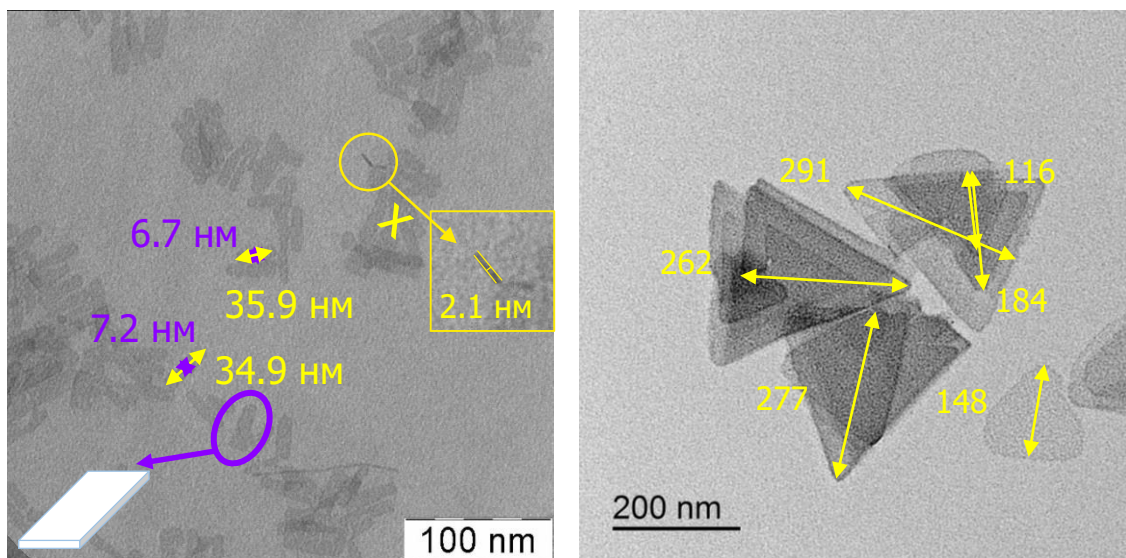


Рисунок 3. Снимки ПЭМ популяции 4 МС (слева) и 2.5 МС (справа).

При толщине 1.4 нм, на снимке ПЭМ мы видим завышенное значение толщины из-за наличия лиганда на поверхности, латеральные размеры варьировалась в пределах: длина нанопластины составила несколько десятков нанометров, тогда как ширина не превышала 10 нм.

Нанопластинки ZnSe, синтезированные при 120 °С, имеют треугольную морфологию (рис. 3), характерную для вюрцита. Причем, треугольники равносторонние с меньшим углом $51\pm 3^\circ$. Стоит отметить существенное увеличение латеральных размеров, обусловленных медленной нуклеацией, вследствие чего достаточная доля прекурсоров расходовалась на рост. В связи с увеличением времени индукции и возможностью контроля скорости нагрева были получены популяции с большим распределением наноструктур по латеральному размеру, варьирующиеся в пределах ± 100 нм в первом случае, и ± 300 нм во втором случае (рис. 3 и рис. 4). Это еще раз напоминает о том, что коллоидный метод синтеза в ламеллярной системе позволяет контролировать толщину наноструктуры на атомарном уровне, при этом система не имеет строгого ограничения для роста площади наноструктуры. В результате уменьшения скорости нагрева до момента нуклеации получилась популяция с аналогичной толщиной, но значительно превышающая по площади нанопластинки, полученных при стандартной методике.

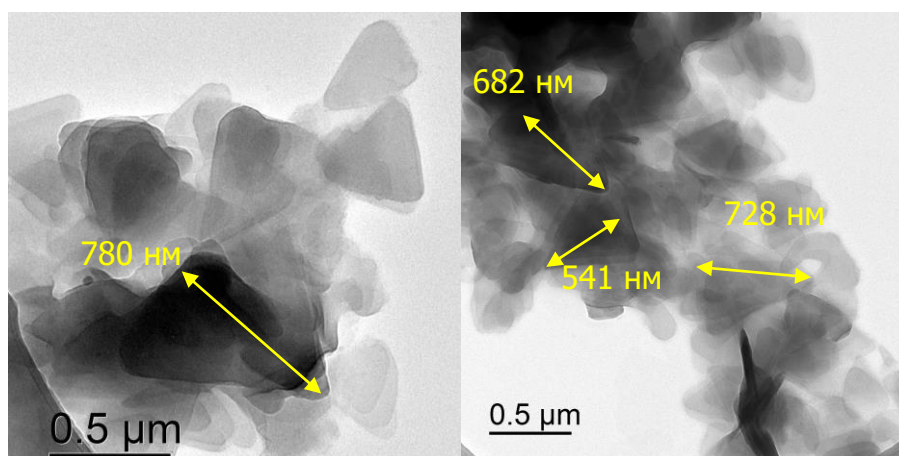


Рисунок 4. Снимки ПЭМ популяции 2.5 МС.

Кристаллическая структура

В данной работе кристаллическая структура полученных материалов была исследована с помощью анализа рентгеновской и электронной дифракций. По результатам проведенных исследований для всех образцов была подтверждена их кристалличность. Для популяции НС с толщиной 4 МС в дифрактограмме идентифицируются следующие отражения (рис. 5): $(10\bar{1}0)$, (0002) , $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}3)$, $(20\bar{2}0)$. Таким образом, может быть сделан вывод о структурном типе вюрцита. Изменение положений рефлексов относительно трехмерного кристалла может быть обусловлено влиянием лиганда на поверхность. Кристаллическая решетка легко деформируется за счет малой толщины частицы. Следующим отличием от трехмерного кристалла является изменение интенсивностей рефлексов, например, более интенсивный рефлекс (0002) . В имеющихся литературных данных неоднократно заявлено о преимущественном росте наноструктур именно в указанном направлении, как и происходит в случае ZnSe 4 МС, где параметр решетки практически

совпадает с трехмерным кристаллом. Второй, отличающийся по интенсивности, рефлекс $(11\bar{2}0)$ напротив, менее интенсивный. Этот факт может указывать на то, что именно плоскость $(11\bar{2}0)$ является базальной для данной НС.

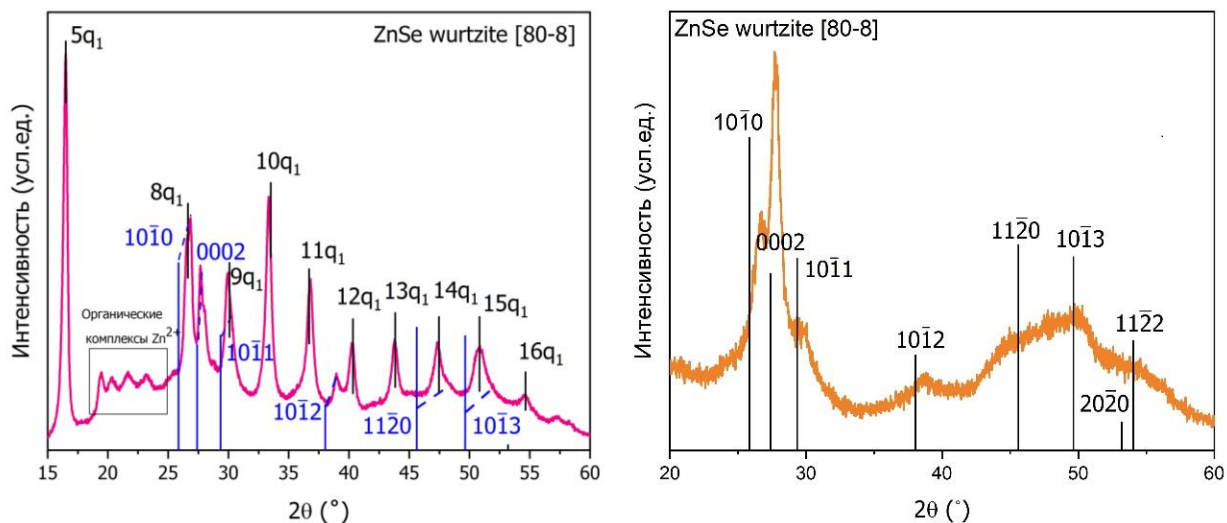


Рисунок 5. Дифрактограммы ZnSe с толщиной 2.5 мк (слева) и 4 мк (справа).

Нельзя не заметить, что кроме сдвинутых вправо рефлексов, соответствующих карточке библиотеки JCPDS ZnSe wurtzite [80-8], на дифрактограмме популяции 293 нм (рис. 5) находятся выраженные периодические отражения, проявляющиеся до 16-го порядкового номера. Это указывает на образование сверхрешетки для популяции 2.5 мк, так как для них наиболее характерна упаковка в стеки. Между 5 и 8 отражением наблюдается наличие постсинтетических органических комплексов цинка, являющихся частью используемой ламеллярной системы. Также не наблюдается существенного изменения интенсивности какого-либо одного рефлекса, и мы видим несоответствие интенсивности практически всех наблюдаемых рефлексов: более интенсивные (0002) и $(10\bar{1}1)$, менее интенсивные $(11\bar{2}0)$ и $(10\bar{1}3)$. Изменение интенсивностей более двух рефлексов относительно трехмерного кристалла не типично для прямоугольных НС, однако, по-видимому, иллюстрирует треугольную форму базальной плоскости, видимую на ПЭМ.

Таким образом мы предполагаем базальную плоскость НС как $(11\bar{2}1)$, представляющую собой треугольник с острым углом в 54° . В доказательства описанной гипотезы были проведены дополнительные исследования, позволяющие в совокупности сформулировать четкий ответ, например, малоугловая рентгеновская дифракция, электронная дифракция и изучение характера обмена лигандов (будет рассмотрено далее).

Таким образом, следующим шагом в изучении исследуемого образца был использован метод малоугловой рентгеновской дифракции, который демонстрирует начало периодических отражений, наблюдаемых нами ранее. Дифрактограмма была получена в диапазоне углов $2-20\ 2\theta^\circ$, затем на ее основе получили зависимости интенсивности сигнала от волнового вектора (рис. 6).

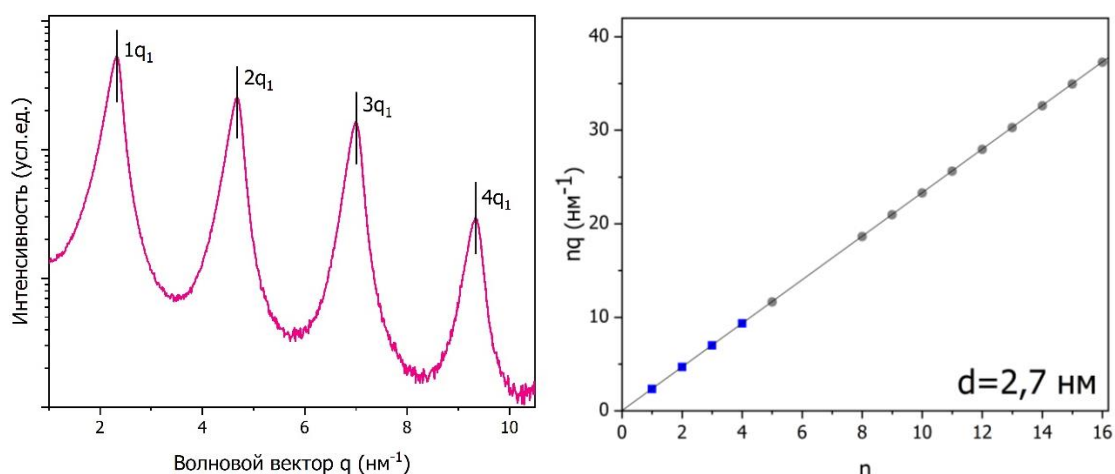


Рисунок 6. Периодические отражения в зависимости интенсивности от волнового вектора в картине малоугловой дифракции ZnSe с толщиной 2.5 МС (слева) и зависимость длины волнового вектора от порядкового номера отражения (справа).

Полученная зависимость представляет собой 4 отражения, зависимость длины волнового вектора от порядкового номера отражения является линейной зависимостью (рис. 6), позволяющей установить период упаковки как 2.70 нм. Упомянутая величина представляет собой слои полупроводника, разделенные органическим лигандом. Выступающая в роли ламеллярной системы при синтезе, а затем выполняющая функцию нативных лигандов смесь олеиламина и октиламина образует плотную упаковку из двух слоев лигандов. При этом около 0.9 нм отводится на насыщенную цепь октиламина, около 1.2 нм на уменьшенную по длине за счет конформационной свободы цепь олеиламина, и остается примерно 0,6 нм селенида цинка, что соответствует толщине 2.5 МС вюрцита в направлении $(11\bar{2}1)$.

На основе полученных данных нами была предложена схема кристаллографических ориентаций для обеих популяций (рис. 7), отображающая ограничение толщины нанопластины в 8 и 5 атомарных слоев, соответствующая 2.5 МС и 4 МС. Рост НЧ осуществлялся по двум другим направлениям.

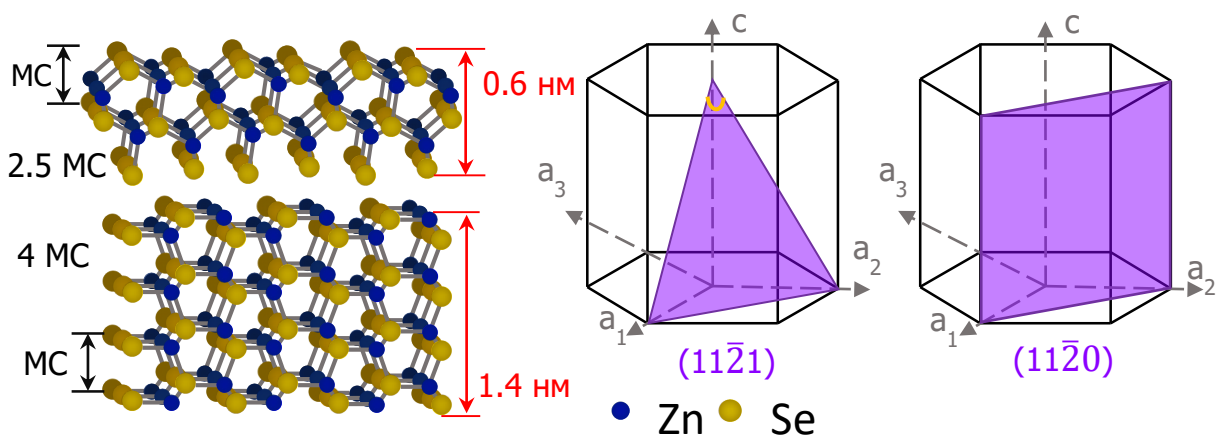


Рисунок 7. Схематическое изображение предполагаемых кристаллографических ориентаций ZnSe 2.5 МС и 4 МС, отображающие срез по толщине (слева) и базальную плоскость (справа).

Анализ методом рентгеновской дифракции был проведен также и для образцов, синтезированных на основе популяции ZnSe 2.5 МС, а именно, для ZnSe/Zn и ZnSe/ZnS, являющегося гетероструктурой. Было установлено, что НЧ сохраняют свою кристаллическую структуру (рис. 8).

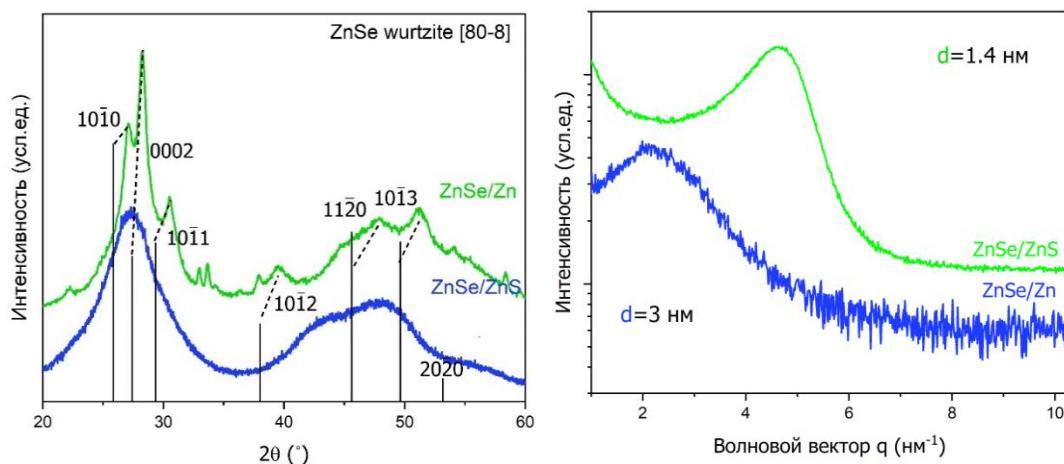


Рисунок 8. Дифрактограммы (слева) и периодические отражения в зависимости интенсивности от волнового вектора в картине малоугловой дифракции (справа) ZnSe/Zn и ZnSe/ZnS

Для образца, стабилизированного хлоридом цинка, были установлены значения периода упаковки нанопластинок 3 ± 0.2 нм (рис. 8). Увеличение упаковки ≈ 0.3 нм, что можно сопоставить с утолщением НЧ на один монослой. Причем, не происходит ожидаемого значительного уменьшения вследствие замены нативных лигандов, так как амины не уходят из системы, а крепятся водородной связью к хлору. Период упаковки для гетероструктуры ZnSe/ZnS составил 1.4 ± 0.1 нм, его уменьшение в сравнении с предшествующими образцами связано с отсутствием органических лигандов на поверхности НЧ. Предполагаемая толщина гетероструктуры складывается из 5 слоев атомов исходной наноструктуры, затем каждая базальная плоскость покрывается последовательно атомами цинк-сера-цинк, что приводит в общей сложности к толщине 5.5 МС. Полученный нами период соответствует указанной толщине.

Исследуемые в данном разделе образцы были исследованы методом электронной дифракции, благодаря чему был подтвержден кристаллический характер НЧ ZnSe 2.5 МС и 4 МС. Аналогично анализу методом рентгеновской дифракции, была определена кристаллическая структура вюрцита для всех образцов.

На дифракционной картине популяции ZnSe 4 МС в области исследования наблюдаются кольца, соответствующие гексагональному упорядочению (рис. 9): $(10\bar{1}0)$, (0002) , $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$. Стоит отметить особенно ярко выраженную плоскость, соответствующую (0002) , еще раз подтверждающую направление роста НЧ. Для популяции 2.5 МС наблюдаются аналогичные кольца (рис.10). При этом наличие кристаллической фазы и ее характера совпадает с РФА.

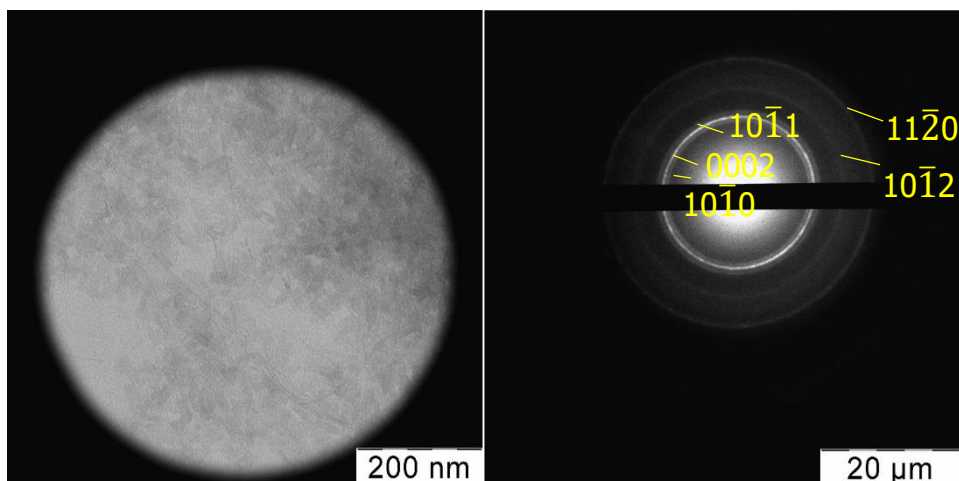


Рисунок 9. Снимок ПЭМ ZnSe 4 MC (слева) и соответствующая ему дифракционная картина.

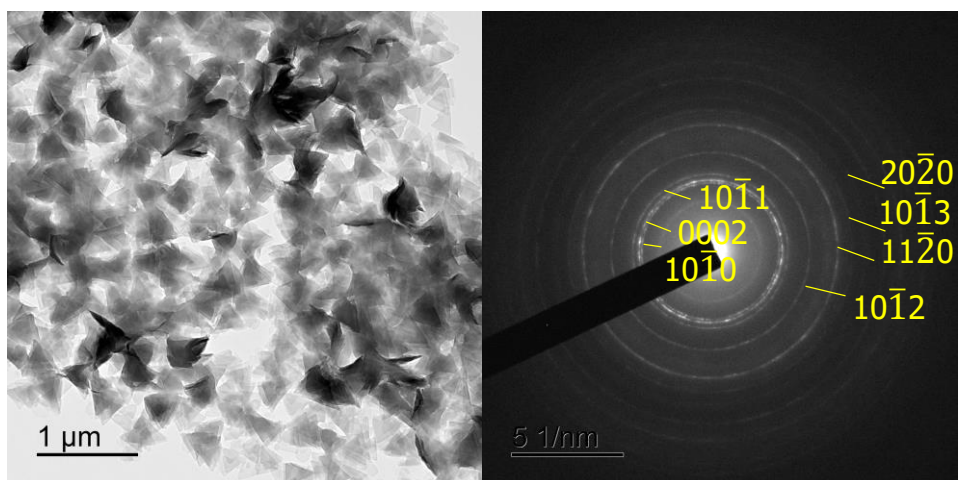


Рисунок 10. Снимок ПЭМ ZnSe 2.5 MC (слева) и соответствующая ему дифракционная картина.

Состав нанопластинок и их поверхности

Для определения состава нанопластинок ZnSe и их поверхности использовался комплекс методов. Необходимость такого тщательного исследования связана прежде всего с отсутствием информации в литературе для популяции 293 нм, в то время как состав и поверхность для популяции 347 нм достаточно хорошо изучены и в данной работе лишь изредка используются в качестве сравнения.

Данные РФЛА представлены в таблице 1, соотношение атомов цинка и селена указывает на нехарактерные для вюрцита со смешанной поверхностью цифры, иначе мы должны были бы наблюдать равное количество разноименных атомов. Однако, полученные в исследовании методом РФЛА данные указывают скорее на соотношение 2:3, и так как избыток именно селена, можно предположить состав, соответствующий $[Zn_2Se_3]$.

Для подтверждения теории образец с популяцией 293 нм был подвергнут термическому анализу с нагревом до 700 °С в токе аргона. Потеря изначальной массы образца составила

52.01±0.10%. Сформированная ламеллярная система из октиламина и олеиламина не только способствует анизотропному росту, но и непосредственно участвует в дальнейшей стабилизации поверхности нанопластинок (табл. 2).

Таблица 1. Атомарный состав нанопластинок ZnSe 2.5 МС, полученный методом РФЛА.

измерение	Zn, %ат.	Se, %ат.	Соотношение Zn/Se
1	37	63	1:1.67
2	36	64	1:1.77
3	39	61	1:1.59
Среднее значение:	37.3	62.7	1:1.68

Таблица 2. предполагаемые и реальная потеря массы для разного состава лигандов ZnSe 2.5 МС

	Потеря массы теор., %	Потеря массы прак., %
$[Zn_2Se_3(OctAm)_2]_n$	41.40	52.01±0.10
$[Zn_2Se_3(OAm)_2]_n$	59.38	
$[Zn_2Se_3(OctAm)(OAm)]_n$	52.08	

Таким образом мы приводим химические формулы полученных структур как $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]_n$ для НЧ с толщиной 2.5 МС с нативными лигандами.

Полученная методом обмена лигандов популяция 3.5 МС была изучена методом РФЭС, с подтверждением предполагаемой структуры $[Zn_4Se_3Cl_2]$. Полученные данные полностью согласуются с РФЛА и ТГА (табл. 3).

Таблица 3. Концентрации элементов, ат. %

Название пика		Положение, эВ	Концентрация, ат. %
ZnLMM	SeZnSe	496.9	22.5
	SeZnCl	497.9	22.5
Se3d	Se ²⁻	53.5	32.1
Cl2p	Cl ⁻	198.4	22.9

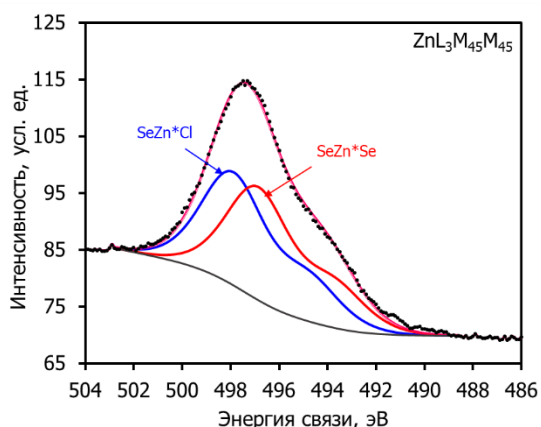


Рисунок 11. Оже-спектр $ZnL_3M_{45}M_{45}$

Характерная для Zn^{2+} форма Оже-спектра $ZnL_3M_{45}M_{45}$ является сложной и содержит в себе два пика. Экспериментальную кривую Оже-спектра можно подогнать двумя компонентами. В данном случае максимумы для SeZnSe и SeZnCl составили 496,9 (E_{кин} 989.8 эВ) и 497,9 эВ (E_{кин} 988.7 эВ), соответственно. Каждый из пиков в данном случае обладает FWHM 3.2 эВ, разница между максимумами пиков внутри состояния 3.2 эВ, а соотношения интенсивностей 2.64.

Наличие в полученной структуре характерного для атомов хлора Ka на спектре РФЛА подтверждает качественное наличие данного лиганда на поверхности НЧ. Соотношение

атомов селена и цинка меняется и соотносится с предложенной нами моделью обмена лигандов, то есть увеличению на две атомные плоскости ионов цинка (табл. 4).

Таблица 4. Атомарный состав нанопластинок ZnSe 3.5 МС, полученный методом РФЛА.

измерение	Zn, %ат.	Se, %ат.	Соотношение Zn/Se
1	59	41	1.43:1
2	56	44	1.28:1
3	58	42	1.35:1
Среднее значение:	57.7	42.3	1.36:1

Для изучения состава поверхности нанопластинок толщиной 2.5 МС и 4 МС и их дальнейшего модифицирования был проведен обмен стабилизирующих поверхность полученного материала после синтеза лигандов (нативных).

Было установлено, что для более эффективного обмена нативных лигандов на N-ацетил-L-цистеин или другой лиганд, содержащий карбоксильную или тио-группу, необходимо использовать промежуточный этап с заменой на катионы цинка. Отсутствие на спектре FTIR характерных для нативных лигандов полос поглощения подтверждает полноту обмена. На образце, стабилизированном хлоридом цинка находятся типичные для метанола связи: О-Н, С-О и неинтенсивные колебания углеродного скелета, возникающие из-за крепления молекул растворителя по водородной связи к ионам хлора, находящимся на поверхности НЧ (рис. 12).

Полученная нами катионная поверхность затем легко модифицируется благодаря замене ионов хлора на лиганды с функциональными группами, обладающие более прочным связыванием с цинком, например, карбоксильной или тиольной группами. В рамках данной работы были получены НЧ, стабилизированные тиогликолевой кислотой и хиральным лигандом N-ацетил-L-цистеином (рис. 12).

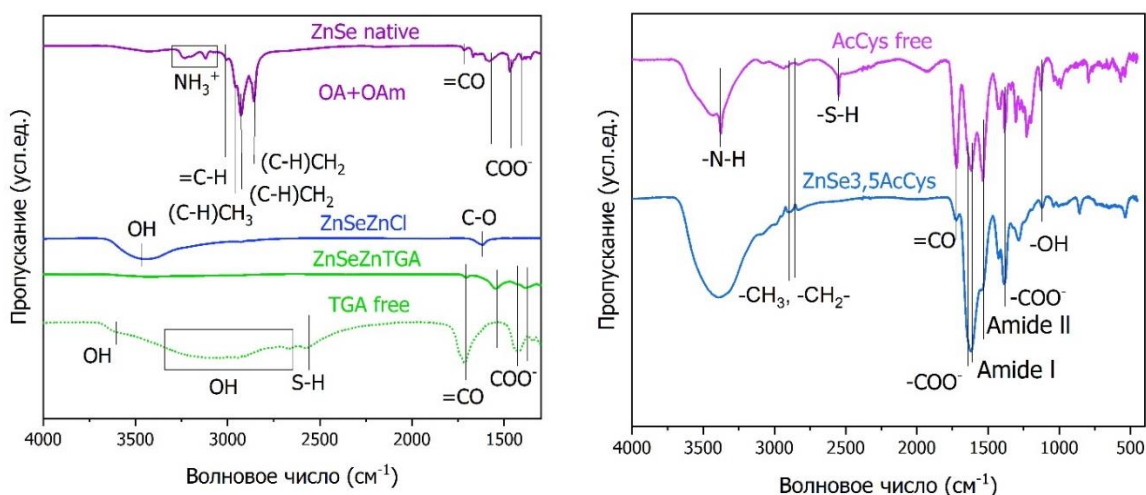


Рисунок 12. Спектры FTIR нанопластинок ZnSe 2.5 МС с нативными лигандами, и 3.5 МС с хлорид-анионом и тиогликолевой кислотой (слева), с N-ацетил-L-цистеином и свободный N-ацетил-L-цистеин (справа).

На основе полученного ZnSe 3.5 МС была синтезирована гетероструктура состава ZnSe/ZnS методом послойного осаждения при комнатной температуре. В данном случае при отсутствии органических лигандов используемый нами ранее метод FTIR-спектроскопии не информативен, и об эффективности обмена лигандов мы судили по полученным спектрам оптического поглощения с характерным для данного процесса красным сдвигом.

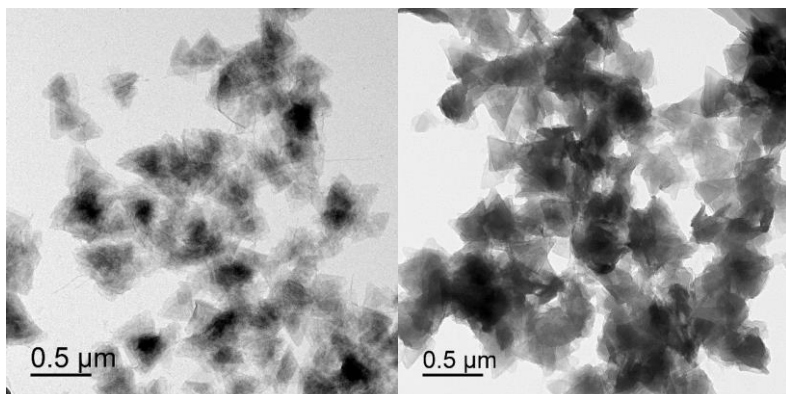


Рисунок 13. Снимки ПЭМ популяции ZnSe 3.5 МС, стабилизированной N-ацетил-L-цистеином (слева) и ZnSe/ZnS (справа).

С помощью ПЭМ было установлено сохранение морфологии НС на протяжении всех обменов (рис. 13), что позволяет с уверенностью сказать, что полученная нами структура толщиной 2.5 МС с полярной базальной плоскостью является перспективным материалом для модификации, что было продемонстрировано в работе.

Оптические свойства

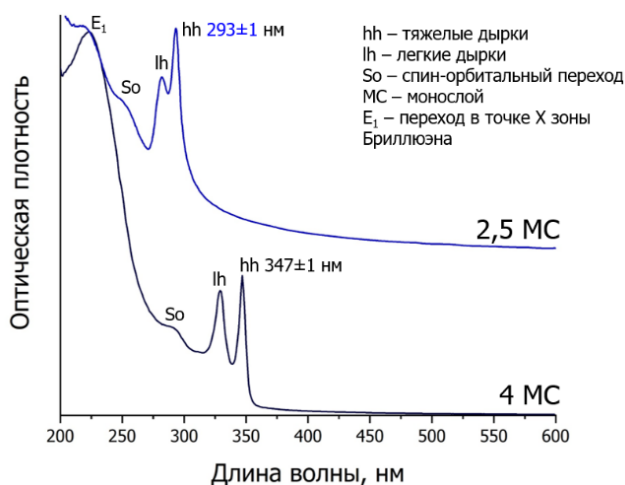


Рисунок 14. Спектры оптического поглощения популяций ZnSe 2.5 МС и 4 МС.

Для каждого спектра оптического поглощения характерны два выраженных перехода между валентной зоной и зоной проводимости (рис. 14), а именно: lh-e, высший по энергии, переход между зоной легких дырок и зоной проводимости, hh-e, низший по энергии, переход между зоной тяжелых дырок и зоной проводимости. Положение hh-e для более тонкой популяции 293±1 нм, для более толстой 347±1 нм, со спектральной шириной 10.4±0.5 нм и 10.5±0.5 нм соответственно. Также наблюдалось слабовыраженная

дополнительная полоса So, отвечающая переходам из спин-отщепленной подзоны дырок в зону проводимости. В ультрафиолетовой области – интенсивный переход E₁, отвечающий переходам на границе двумерной зоны Бриллюэна. Заметно разное соотношение интенсивностей переходов E₁ и hh-e для популяций 2.5 МС и 4 МС связано со значительным увеличением фактора анизотропии в случае популяции 2.5 МС. Кроме этого, размерное

отличие популяции 2.5 МС можно предположить исходя из области рассеивания, практически отсутствующей в случае популяции 4 МС, представляющей собой небольшие пластинки.

Наличие люминесценции популяции 4 МС изучено в литературе, поэтому основным объектом исследования в рамках данной работы была популяция 2.5 МС, полярные плоскости которой являются платформой для получения новых материалов.

Полученная популяция 2.5 МС благодаря ширине запрещенной зоны и толщине НЧ обладает люминесценцией 307 ± 1 нм в практически важном диапазоне УФ-В 280-315 нм (рис. 15). При увеличении эффективной толщины НЧ за счет замены нативных лигандов на катион цинка положения hh -е и люминесценции уходят в область меньших энергий, при этом красный сдвиг по поглощению составляет с 293 ± 1 нм до 320 ± 1 нм (на 27 нм), а по люминесценции с 307 ± 1 нм до 351 ± 1 нм (на 44 нм) (рис. 15). При этом наблюдается сохранение двух экситонных переходов, характерных для данной морфологии.

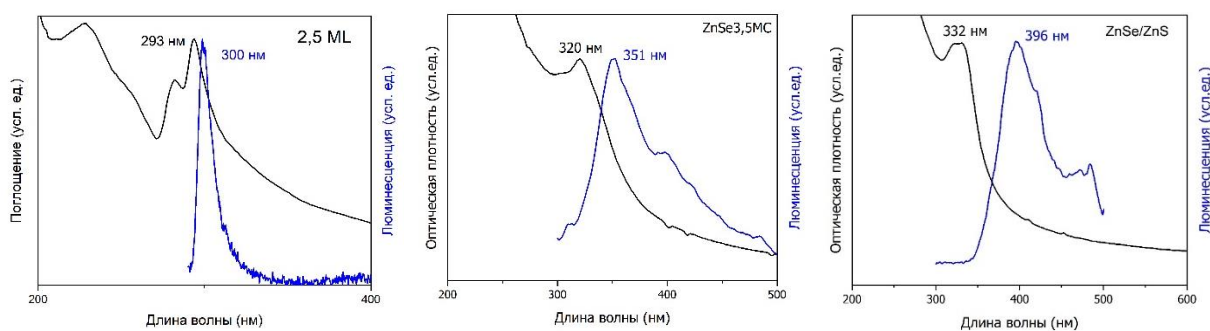


Рисунок 15. Спектры оптического поглощения и люминесценции популяции ZnSe 2.5 МС, 3.5 МС и ZnSe/ZnS при комнатной температуре

При дальнейшем увеличении толщины НЧ мы сталкиваемся с проблемой соотношения запрещенных зон селенида цинка и сульфида цинка, так как из-за большого значения последнего не характерен существенный сдвиг в красную область. Однако, при переходе от популяции 3.5 МС в гетероструктуру ZnSe/ZnS мы все-таки получаем относительно небольшой сдвиг по поглощению с 320 ± 1 нм до 332 ± 1 нм (на 12 нм), а по люминесценции более значительный сдвиг, сопоставимый с вышеупомянутым при наращивании МС цинка, с 351 ± 1 нм до 396 ± 1 нм (на 45 нм) (рис. 15).

Были получены спектры КД для образца ZnSe 3.5 МС, покрытым N-ацетил-L-цистеином, лигандом с хирооптическими свойствами. Типичный спектр КД в исследуемом диапазоне 270-400 нм показывает три различных знакопеременных полосы, подтверждающие влияние хирального лиганда на индуцированное предпочтение поглощения света с правой или левой круговой поляризацией (рис. 16).

Положение одной из полос хорошо коррелирует с экситонным переходом hh -е, что указывает на экситонную природу индуцированной полосы КД. Однако, есть некоторое

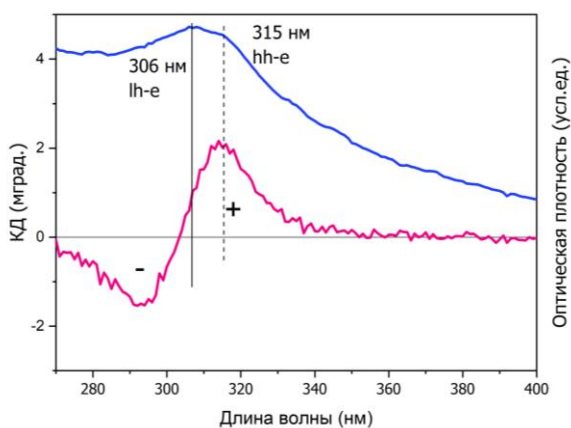


Рисунок 16. Спектры кругового дихроизма нанопластинок ZnSe 3.5 MC с N-ацетил-L-цистеином

несоответствие с положением lh-e, что может быть связано со значительным уширением экситонных полос поглощения, как результата увеличения экситон-фононного взаимодействия при присоединении лиганда с тио-группой на поверхность наноструктуры из-за гибридизации орбиталей серы с НЧ. По полученным данным рассчитаны значения фактора диссимметрии g , результаты представлены в таблице 5:

$$g = \frac{\Delta A}{A} = \frac{A_L - A_R}{A}$$

где A_L и A_R – коэффициенты поглощения циркулярно поляризованного с левой и правой

поляризацией соответственно, A – коэффициент поглощения неполяризованного света.

Таблица 5. Фактор диссимметрии нанопластинок ZnSe 3.5 MC с AcCys

	$\lambda_{КД}$ нм	g -фактор, 10^{-3}
AcCys	315	+1.23
	293	-1.09

Полученные значения указывают, что данная методика является эффективной для получения хиральных двумерных материалов, обладающих хирооптическими экситонными свойствами, что открывает новые перспективы исследований.

Выводы:

1) Разработаны условия роста атомарно-тонких наноструктур селенида цинка с прецизионными толщинами 2.5 MC и 4 MC (0.6 и 1.4 нм) с латеральными размерами до 800 нм для более тонкой популяции в коллоидной системе олеат цинка-октадецен-олеил-и октиламин – элементный селен при температурах 90 – 190 °C. Наноструктуры с толщиной 2.5 монослая препаративно получены и использованы как платформа для дальнейшей модификации впервые.

2) Методом спектроскопии поглощения установлены температурные интервалы образования индивидуальных популяций наноструктур и показано строго фиксированное спектральное положение экситонных максимумов 293 ± 1 нм для 2.5-слойной и 347 ± 1 нм для 4-слойной популяций от времени при заданной температуре. Обнаружено необычно продолжительное время индукции до 1 часа перед началом нуклеации и последующего роста для популяции 2.5 MC.

3) Установлено, что наноструктуры ZnSe с толщиной 2.5 MC формируются в модификации вюрцита с полярной кристаллографической ориентацией базальной плоскости

(11 $\bar{2}$ 1), терминированной атомами селена, в отличие от неполярной (11 $\bar{2}$ 0) ориентации 4-слойной популяции, что коррелирует с четкой треугольной огранкой кристаллов в базальной плоскости. В качестве стабилизатора базальных граней выступает смесь положительно заряженных октил- и олеил-амин, что соответствует фиксированному формульному составу $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$.

4) Разработаны методики модификации поверхности полученных наноструктур присоединением неорганических Zn^{2+} и ряда органических карбокси- R-COOH и тиол-содержащих R-SH лигандов, а также формирования неорганической оболочки ZnS в полярных органических растворителях. Это позволило последовательно увеличивать толщину наноструктур, сохраняя мотив кристаллической структуры и монокристалльный характер и предполагая состав $[Zn_4Se_3Cl_2]$, $[Zn_4Se_3(S-R)_2]$ и $[Zn_4Se_3(ZnS)_2(CH_3COO)_2]$, а также варьировать их стабильность в растворителях различной природы за счет терминальной группы лиганда.

5) В спектрах поглощения полученных наноструктур наблюдались выраженные серии узких экситонных полос, отвечающих *hh-e*, *lh-e* и *So* экситонным переходам со спектральной шириной порядка 10 нм при комнатной температуре. Обмен лигандов сохраняет структуру узких экситонных полос, закономерно сдвигая их в красную область на величину до 40 нм при прецизионной модификации поверхности и толщины на уровне одной атомной плоскости. Обнаружена узкополосная экситонная люминесценция с максимумами 298 ± 1 нм, 351 ± 1 нм и 396 ± 1 нм, в том числе в практически важном УФ-В диапазоне, спектральное положение которой коррелирует с положением нижнего по энергии экситонного *hh-e* перехода в поглощении.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Селюков А.С., Данилкин М.И., Елисеев С.П., Кузнецов А.С., **Графова В.П.**, Климонский С.О., Вайнер Ю.Г., Васильев Р.Б., Витухновский А.Г., Динамика релаксации люминесценции планарных и свернутых нанокристаллов CdSe в матрице фотонного кристалла // Квантовая электроника. 2020. 50(3), с.252-255. Импакт-фактор – 1.194 (WoS), доля участия – 40%

2. Kurtina Daria A., **Grafova Valeria P.**, Vasil'eva Irina S., Maksimov Sergey V., Zaytsev Vladimir B., Vasiliev Roman B., Induction of Chirality in Atomically Thin ZnSe and CdSe Nanoplatelets: Strengthening of Circular Dichroism via Different Coordination of Cysteine-Based Ligands on an Ultimate Thin Semiconductor Core // Materials. 2023. 16(3). p. 1073. Импакт-фактор – 3.748 (WoS), доля участия – 50%

3. Lyudmila S. Basalaeva, Tatyana A. Duda, Kirill V. Anikin, **Valeriia P. Grafova**, Roman B. Vasiliev, Alexander G. Milekhin, Phonons of atomically thin ZnSe nanoplatelets grown by colloidal method // The Journal of Physical Chemistry C. 2023. 127 (27). p. 13112. Импакт-фактор – 4.177 (WoS), доля участия – (40%)

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю **Васильеву Роману Борисовичу** за чуткое руководство, всестороннюю поддержку и постоянную помощь в обсуждении результатов работы. Автор искренне благодарит к. ф.-м. н. Зайцева В.Б., к.т.н. Абрамчука С.В, к. ф.-м. н. Табачкову Н.Ю., к. ф.-м. н. Максимова С.В., Баранова О.Е., д.х.н. Кнотько А.В., к.х.н. Шаталову Т.Б., и Графова О.Ю. за проведение исследований, а также всех сотрудников лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов.