НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

# ДМИТРУК АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 538.91, 538.958, 536.424.1, 544.173.2, 544.222.3, 539.25

# СТРУКТУРА СУБНАНОМЕТРОВИХ НЕОРГАНІЧНИХ КЛАСТЕРІВ І ЇЇ ПРОЯВ У МАКРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ НАНОСИСТЕМ

01.04.07 — фізика твердого тіла

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Київ — 2019

Дисертацією є рукопис. Робота виконана в Інституті фізики НАН України.

Офіційні опоненти:	доктор фізико-математичних наук, професор Юхимчук Володимир Олександрович, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, завідувач відділу оптики і спектроскопії;
	доктор фізико-математичних наук,
	старший науковий співробітник
	Елісєєв Євген Анатолійович,
	Інститут проблем матеріалознавства
	ім. І.М. Францевича НАН України,
	провідний науковий співробітник
	відділу функціональних оксидних матеріалів;
	доктор фізико-математичних наук,
	старший дослідник
	Дорошенко Ірина Юріївна,
	Київський Національний Університет
	імені Тараса Шевченка,
	старший науковий співробітник фізичного факультету.

Захист відбудеться **4 червня 2019** року о **14<sup>30</sup>** на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 в Інституті фізики НАН України за адресою: 03028, м. Київ, проспект Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розісланий 3 травня 2019 року.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Olym

Чумак О. О.

Актуальність теми. З часу відкриття фулеренів [1\*] існує значний науковий інтерес до атомарних кластерів — зв'язаних груп атомів. Цей інтерес має дві сторони: фундаментальну, оскільки кластери є перехідною формою організації матерії між молекулами й твердим тілом, і прикладну — кластерам притаманні унікальні властивості, які можуть бути використані в нанотехнологіях.

Чітких границь між молекулами, кластерами і наночастинками (частинками твердого тіла нанометрових розмірів, як правило, кристалічними) немає. Можна визначити кластери як великі молекули, а можна — як малі некристалічні наночастинки. Для більшості речовин діапазон розмірів кластерних структур — від декількох десятих нанометра до декількох нанометрів, що відповідає кількості атомів від одиниць до декількох десятків чи сотень.

Множина кластерів є великою і різноманітною внаслідок варіативності їхнього елементного складу, кількості атомів і структурної будови [2\*]. Однак, не всі кластери є стабільними. Особливий інтерес становлять кластери підвищеної стабільності — так звані "магічні" кластери [3\*]. "Магічні" кластери важливі для практичних застосувань: вони можуть бути прекурсорами або будівельними блоками наноінженерії, означеними з атомарною точністю.

Особливі властивості кластерів зумовлені двома причинами. По-перше, кількість атомів в об'ємі й на поверхні кластерів є співмірною, а стан атомів на поверхні принципово відрізняється від об'ємного — вони мають інше координаційне число або різні сусідні атоми, що зумовлює інакший електронний стан. По-друге, малі розміри кластерів (порядку одного нанометра) усувають трансляційну симетрію, яка є визначальною для структури й властивостей твердих кристалічних тіл. Саме тому кластери можуть мати елементи симетрії, заборонені в кристалах, наприклад, осі симетрії 5-го порядку. Найвідомішим кластером є вуглецевий фулерен  $C_{60}$ , який ще часто називають молекулою.

На відміну від вуглецю, кластери якого досить добре досліджені як експериментально, так і теоретично, неорганічні кластери вивчені порівняно мало. Відомими є серії "магічних" кластерів лужних металів, які на малих розмірах визначаються заповненням електронних оболонок, а на великих оболонок з атомів [3\*]. "Магічні" числа в мас-спектрах лужноземельних металів, благородних металів і газів відповідають заповненим оболонкам з атомів, складених в ікосаедричній симетрії [3\*]. Серед бінарних сполук добре дослідженими є ізоелектронні вуглецю кластери нітриду бору. Для сполук групи A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> (CdSe, CdS, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe) експериментально виявлений однаковий для всіх набір "магічних" кластерів, складених з 13, 19, 33 і 34 пар атомів, а кластери (CdSe)<sub>33</sub> і (CdSe)<sub>34</sub> були синтезовані в масовій кількості в колоїдних органічних розчинах [4\*]. Крім цих і ще декількох прикладів, кластерні фази більшості речовин досі є малодослідженими, а їхні "магічні" кластери невиявлені. Тому дослідження кластерних структур є актуальним завданням фізики твердого тіла. Це є основною темою даної роботи.

Пошук нових стабільних кластерів, як правило, здійснюють одним або обома підходами: (а) виготовлення й ідентифікація "магічних" кластерів експериментально та (б) квантово-хімічні обчислення можливих стійких кластерних структур та їхніх властивостей. Згадана вище різноманітність кластерів дуже ускладнює їхній пошук чисельними методами — всі варіанти складу і структури (початкові наближення) дослідити неможливо, а обчислення кожного варіанту вимагають значних комп'ютерних ресурсів і часу. Така задача може бути вирішена лише для малих кластерів (на сьогодні — до пари десятків атомів). Експериментально створити кластери заданої речовини можна, зокрема, за допомогою методу лазерної абляції, якому притаманна величезна різноманітність складу і структури сформованих кластерів, і який забезпечує їхню хімічну чистоту, недосяжну для інших (хімічних) методів синтезу. Створені таким способом кластери можуть бути досліджені *in situ* за допомогою часопрольотної мас-спектрометрії, яка дискримінує їх за їхньою стабільністю. Визначивши склад стабільних кластерів з мас-спектрів, можна сфокусувати обчислювальні зусилля на пошуку їхньої структури й розрахунку властивостей методами квантової хімії. Саме такий підхід і застосовано в даній роботі.

Наступною актуальною задачею фізики твердого тіла є дослідження закономірностей переходу особливої структури кластерів у кристалічну будову макроскопічних тіл. Такі дослідження проводились стосовно багатьох систем. В контексті даної роботи варто зазначити дослідження переходу вуглецевих "цибулин" в структуру алмазу [5\*] і роботи щодо еволюції кластерів у наночастинки оксиду цинку [6\*, 7\*, 8\*, 9\*]. Попри значний прогрес у цьому напрямку [10\*], спричинений швидким розвитком обчислювальної техніки, комп'ютерне моделювання все ще нездатне спрогнозувати структуру твердого тіла, виходячи лише з його елементного складу. Експериментальні дослідження частинок речовини розмірами близько нанометра також є складними. В даній особливостям експериментальних роботі приділено увагу як метолів дослідження (суб)нанометрових кластерів, так і вибору чисельних методів їхнього розрахунку. Як результат — досліджено переходи від атомарних кластерних структур до (нано)кристалічних для таких актуальних для електроніки неорганічних матеріалів як Si, Ge, ZnO, CdSe.

Особливими є випадки, коли частинки макроскопічних розмірів можуть мати дискретні за розміром властивості. Це може бути тоді, коли хоча б один з їхніх розмірів залишається малим (в області сильного квантового обмеження), порядку кількох міжатомних відстаней, тобто порядку 1 нм. Це так звані нанодроти й нанопластинки. В сімействі вуглецю — це давно відомі нанотрубки й порівняно недавно відкритий графен. Є приклади таких низькорозмірних наноструктур інших матеріалів, зокрема моно- або декілька-атомно-шарові структури (нанопластинки) діхалькогенідів перехідних металів: MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>,

тощо, які є об'єктами інтенсивних досліджень в останні роки. В дисертації досліджено базові оптичні властивості нанопластинок CdSe, що мають кілька атомних шарів і, відповідно, двовимірну електронну структуру.

Безумовно важливим є прикладний аспект досліджень кластерів і наносистем. Розвиток інтегральної електроніки вже давно перейшов від мікроелектроніки до наноелектроніки. Передові сучасні електронні схеми побудовані з використанням технологічного процесу "7 нм" (це значення, по суті, є роздільною здатністю фотолітографічних машин). Можна очікувати подальшого зменшення цього значення. Проте на розмірах близько 5 нм і менших стають суттєвими квантово-розмірні ефекти. В напівпровідникових матеріалах це проявляється, зокрема, в розширенні забороненої зони зі зменшенням розміру частинки. Зміни є поступовими зі зменшенням розміру й загалом вони добре вивчені. Однак зі зменшенням розміру до приблизно 1 нм внесок поверхні стає домінантним, відбувається перехід до малодослідженої області кластерів: властивості частинки (кластера) змінюються стрибкоподібно зі зміною кількості складових атомів. Таким чином, дослідження кластерних шлях до подальшої мініатюризації електронних структур прокладають пристроїв.

Вищевказані фундаментальні фізичні проблеми й практичні виклики визначають актуальність даної роботи, яка спрямована на вирішення нагальних питань фізики твердого тіла в області гранично малих розмірів об'єктів, а також може мати важливі практичні застосування, зокрема в наноелектроніці, фотоніці, спінтроніці, квантових технологіях, медицині.

Зв'язок роботи 3 науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу було виконано у відділі фотонних процесів Інституту фізики НАН України в рамках наукових тем: "Розширення функціональних можливостей лазерного фемтосекундного комплексу та дослідження з його використанням закономірностей енергообміну між електронними і фононними збудженнями в металевих та напівпровідникових наночастках" (№ державної реєстрації 0107U008452, 2007-2009 роки), "Дослідження швидкоплинних процесів при взаємодії лазерного випромінювання з речовиною" (№ державної реєстрації 0108U000087, 2008-2012 роки), "Фемтооптика наночастинок шляхетних металів, напівпровідників та фулеренвмісних органічних сполук" (№ державної реєстрації 0110U004586, 2010-2014 роки), "Електронні, оптичні, нелінійно-оптичні і магнітні властивості актуальних матеріалів електронної техніки та процеси взаємодії з ними лазерного випромінювання" (№ державної електрофізичні. 0107U002664, 2006-2011 роки), "Оптичні, реєстрації магнітотранспортні властивості атомно-молекулярних систем та твердотільних об'єктів з різним типом провідності та структурної організації" (№ державної реєстрації 0112U001716, 2012-2016 роки), "Нестаціонарні розмірнозалежні оптичні властивості наноструктур" (№ державної реєстрації 0113U001667, 2013-2017 роки), "Розвиток методичної бази та дослідження швидкоплинних процесів в наноструктурованих матеріалах для швидкодіючої оптоелектроніки" (№ державної реєстрації 0115U004250, 2015-2019 роки), "Фемтооптика наночасток благородних металів" (№ державної реєстрації 0109U004817, 2009-2010 роки), "Програмно-апаратний комплекс для моделювання та аналізу природних та штучних нано-систем у грід-середовищі" (№ державної реєстрації 0110U005450, 2009-2013 роки).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є: встановити склад і структуру стійких субнанометрових неорганічних атомарних кластерів, дослідити їхню стабільність і властивості, проаналізувати перехід від кластерних структур до об'ємних кристалічних матеріалів, знайти прояви структур атомарного рівня в макрофізичних властивостях наносистем.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення таких **наукових** завдань:

- зареєструвати й проаналізувати мас-спектри кластерів сполук А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>, А<sub>4</sub>В<sub>7</sub>;
- побудувати моделі кластерів і виконати квантово-хімічні обчислення їхньої структури та оптичних властивостей;
- розробити методи синтезу кластерів і нанокомпозитів;
- схарактеризувати отримані наноструктури оптичними, електронномікроскопічними та іншими доцільними методами.

**Об'єкт досліджень** — атомарні кластери неорганічних матеріалів (ZnO, CdSe, Si, Ge), характеристичні розміри яких менші за або близькі до 1 нм, і наноструктури на їхній основі.

Предмет досліджень — особливості структурної будови субнанометрових атомарних кластерів ZnO, CdSe, Si, Ge та макрофізичні властивості неорганічних наносистем (спектри поглинання, люмінесценції, комбінаційного розсіяння світла, електричний опір, газопропускання тощо), в яких проявляються структурні особливості атомарного рівня.

## Методи досліджень.

Основні:

- часопрольотна мас-спектрометрія для дослідження тенденцій утворення кластерів і виявлення стабільних композицій;
- оптична спектроскопія поглинання і люмінесценції для дослідження електронних переходів в кластерах, наночастинках і наноструктурах;
- квантово-хімічні обчислення для визначення структури кластерів і прогнозування їхніх властивостей.

<u>Допоміжні:</u>

• електронна мікроскопія (трансмісійна, сканувальна) для досліджень розмірів і форми наночастинок та морфології наноструктур;

- електронна і рентгенівська дифрактометрія для визначення структури нанорозмірних систем і оцінки їхніх розмірів;
- коливальна спектроскопія (інфрачервоного поглинання і комбінаційного розсіяння) для дослідження природи хімічних зв'язків в об'ємі й на поверхні кластерів, наночастинок, наноструктур;
- кінетика люмінесценції й наведеного поглинання для встановлення деталей електронних переходів в наночастинках і нанопластинках;
- методи аналітичної хімії (седиментація, гель-електрофорез) для чистки, селекції та визначення розподілу за розмірами наночастинок;
- вимірювання електропровідності, газопропускання тощо для досліджень властивостей нанорозмірних композитних матеріалів для практичних застосувань.

## Методи виготовлення кластерів:

- імпульсна лазерна абляція для отримання кластерів оксиду цинку, субйодидів кремнію і германію, дослідження кластерів селеніду кадмію, нанесення провідної плівки на пористий нанокомпозит;
- хімічний синтез "магічних" кластерів CdSe у водному середовищі.

## Методи виготовлення наночастинок і нанокомпозитів:

- відновлення солей благородних металів для отримання колоїдів металевих наночастинок;
- хімічне осадження пари для виготовлення провідної плівки на внутрішній і зовнішній поверхнях нанопористого скла;
- нарощення кремнеземної оболонки на металевих наночастинках.

# Наукова новизна отриманих результатів.

- 1. Отримано мас-спектри кластерів (ZnO)<sub>n</sub> до n ~200 при імпульсній лазерній абляції пероксиду цинку.
- 2. В мас-спектрах продуктів лазерної абляції пероксиду цинку виявлено кластери підвищеної стабільності "магічні" кластери (ZnO)<sub>n</sub> при n = 34, 60, 78, 168.
- 3. Виявлено підвищення ефективності утворення "магічних" кластерів ZnO і CdSe алкіламінами при їх синтезі методом імпульсної лазерної абляції.
- 4. Запропоновано серію вкладених оболонок (ZnO)<sub>n</sub>, n = 12m<sup>2</sup>, m = 1, 2, 3, ..., яка описує виявлені в мас-спектрах "магічні" кластери (ZnO)<sub>60</sub> і (ZnO)<sub>168</sub> з атомарною точністю й передбачає склад і структуру нових, досі не виявлених "магічних" кластерів оксиду цинку: (ZnO)<sub>360</sub>, (ZnO)<sub>660</sub>, .... Оболонки класифіковано в системах позначень Голдберга і Конвея.
- 5. Квантово-хімічними обчисленнями виявлено зниження симетрії вкладено-оболонкових кластерів ZnO, що пояснено ефектом Яна-Теллера.
- 6. Обчислено розподіли міжатомних відстаней в кластерах (ZnO)<sub>n</sub>, n = 12, 60, 168 різної структури й симетрії, які пояснюють причини стабільності кластерів.

- 7. Запропоновано й обґрунтовано квантово-хімічними обчисленнями модель зародкоутворення тетраподів ZnO на основі вкладено-оболонкових "магічних" кластерів зниженої симетрії.
- 8. У мас-спектрах продуктів лазерної абляції SiI₄ та GeI₄ виділено серії кластерів Si<sub>n</sub>I<sub>m</sub> та Ge<sub>n</sub>I<sub>m</sub> різної структури: ланцюжкові, кільцеві, об'ємні. Встановлено, що перехід найстабільнішої структури від ланцюжків до кілець відбувається при п ≈ 7 для обох речовин; для кремнію стійкішими є 5-членні кільця, для германію 6-членні; об'ємні структури переважають при п ≥ 16 для Si, але при п ≥ 9 для Ge.
- 9. Квантово-хімічними обчисленнями встановлено структури найстабільніших ізомерів кластерів Ge<sub>n</sub>I<sub>m</sub>, n = 1-10, зокрема, виявлених кластерів підвищеної стабільності Ge<sub>9</sub>I<sub>9</sub><sup>+</sup>, Ge<sub>10</sub>I<sub>9</sub><sup>+</sup>.
- 10.Виявлено ефект фототермічної сорбції газів у нанопористому склі (діаметр пор 3,5 нм), який проявляється в динамічній зміні газопропускання при зміні температури мембрани опроміненням. Показано, що причиною ефекту є зміна основного механізму дифузії (поверхнева / об'ємна) зі зміною температури.
- 11. Сукупністю експериментальних результатів (оптичні спектри поглинання, люмінесценції, КР, ІЧ, мас-спектри, дифрактограми, зображення АСМ і ТЕМ) доведено, що синтезовані у водному розчині з цистеїном наночастинки є "магічними" кластерами (CdSe)<sub>33</sub> і (CdSe)<sub>34</sub>.
- 12.Встановлено роль функціональних груп молекули цистеїну у формуванні й стабілізації "магічних" кластерів CdSe: група -SH координує йони Cd<sup>2+</sup> на початковому етапі синтезу і разом з групою -NH<sub>2</sub> вкриває (пасивує) поверхню кластерів; група -OH забезпечує стабільність водних колоїдних розчинів таких кластерів.
- 13.Нанопластинки CdSe атомарно точної товщини виявлено в матриці октаноату кадмію за характерними спектрами поглинання, дві компоненти яких відповідають електронним переходам з енергетичних рівнів легких і важких дірок у валентній зоні на нижній електронний рівень у зоні провідності. Спектри та кінетика фотолюмінесценції підтверджують правильність моделі нанопластинок. Виявлені дві смуги фотолюмінесценції локалізованих екситонів і двокомпонентна кінетика їхнього загасання пояснені локалізацією екситонів на різних поверхнях нанопластинок.

#### Практичне значення отриманих результатів.

 Запропоновано й використано пероксид цинку як прекурсор для отримання кластерів оксиду цинку, що дозволило виміряти мас-спектри кластерів (ZnO)<sub>n</sub> до n ~200. Цей прекурсор відкриває новий шлях до виготовлення кластерів і наноструктур оксиду цинку в масовій кількості.

- 2. Обчислені розподіли довжин зв'язків у кластерах ZnO різної структури й симетрії можна використати для ідентифікації кластерів за результатами вимірювання тонкої структури рентгенівського поглинання.
- 3. Запропоновано і використано йод як пасиватор поверхні ("обірваних зв'язків") в кластерах Si та Ge, що дозволило дослідити еволюцію структури таких кластерів при зміні кількості складових атомів і можна використати для стабілізації наноструктур на основі кремнію і германію.
- 4. Спектри інфрачервоного поглинання і комбінаційного розсіяння, обчислені для кластерів Ge<sub>n</sub>I<sub>m</sub>, n=2-10, можна використати для їхньої ідентифікації в експериментах.
- 5. Наночастинки пористого кремнію використані як відновник для виготовлення наночастинок благородних металів, а саме, Ag, Au, Pt (d ~ 5 нм). Перевагою методу є хімічна чистота отриманих колоїдів.
- 6. Новий метод синтезу "магічних" кластерів (CdSe)<sub>33</sub> і (CdSe)<sub>34</sub> у водному розчині з природним сурфактантом (амінокислота цистеїн) істотно розширює сферу можливих застосувань таких кластерів, зокрема в біології та медицині.
- 7. Прозорий провідний пористий нанокомпозит SnO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>, виготовлений методом хімічного осадження пари, є перспективним для застосування в фотоелектрохімії та фотоелектричних пристроях.
- 8. Запропоновано використання ефекту фототермічної сорбції газів в нанопористому склі для розділення газових сумішей періодичною зміною температури мембрани.
- 9. Ефект підсилення локального поля плазмонними наночастинками використаний для оптичного запису в нанокомпозиті Cu@SiO<sub>2</sub> другою гармонікою та стирання основною довжиною хвилі випромінювання фемтосекундного Ti:Sa лазера.
- 10.Показано можливість застосування концентрованих колоїдів наночастинок Au@SiO<sub>2</sub> як контрастного агента для рентгенівських досліджень живих організмів.

Особистий внесок здобувача. Здобувач особисто виконав усі виміри й аналіз мас-спектрів, переважну більшість квантово-хімічних обчислень, електронно-мікроскопічних вимірювань, досліджень. Решта оптичних досліджень виконана зі співавторами. Роботи [3, 4] — без співавторів. Статті [1, 10, 11, 12, 18, 26] повністю написані здобувачем, в статтях [2, 5, 7, 9, 13, 16] написано значну частину тексту, а в решті — деякі частини. В роботі [1] здобувач виконав всі експериментальні мас-спектрометричні дослідження, математичне i комп'ютерне моделювання кластерів. квантово-хімічні обчислення; йому належать ідеї вкладено-оболонкової моделі магічних деформації кластерів. їхньої ЯК прояву ефекту Яна-Теллера, моделі В роботі [2] зародкоутворення тетраподів. здобувач брав участь експериментальній реалізації методики керівського затвора і теоретичному її

обґрунтуванні. В роботі [5] здобувач виконав більшість спектральних вимірювань поглинання і люмінесценції, запропонував моделі електронних переходів. В роботі [6] здобувач брав участь в експериментах фемтосекундного лазерного оптичного запису. В роботі [8] здобувач брав участь в поляризаційних вимірюваннях за методикою "збудження-зондування". В роботі [9] здобувач запропонував ідею визначення ролі функціональних груп цистеїну, виконав ІЧ вимірювання. В роботі [10] здобувач виконав ІЧ вимірювання. В роботі [11] здобувач запропонував і реалізував ідею використання пероксиду цинку для утворення кластерів оксиду цинку. В роботі [12] здобувач запропонував і реалізував ідею використання алкіламінів для підсилення "магічних" кластерів у мас-спектрах. В роботах [7, 13, 16, 17] здобувач виконав мас-спектрометричні дослідження. В роботах [14, 15, 19, 20] здобувач виконав електронномікроскопічні дослідження нанокомпозитів. В роботах [18, 21, 22, 23, 24, 25] здобувач брав участь у фізичній характеризації наночастинок і нанокомпозитів. В роботі [26] здобувач виконав всі дослідження газопропускання і чисельне моделювання. Частина результатів спільних робіт [8, 14, 15, 19, 20], яка стосується спектроскопії плазмонів, використана в докторській дисертації Єщенка Олега Анатолійовича "Оптична спектроскопія електронних збуджень в метал-діелектричних та напівпровідникових наноструктурах" (Київ, 2011 р.), а в даній дисертації використано результати електронної мікроскопії. У всіх опублікованих роботах автор брав участь в постановці задач, експериментах, аналізі результатів, формулюванні висновків, написанні та редагуванні текстів статей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації автор доповідав особисто на наукових семінарах і звітних конференціях Інституту фізики НАН України (ПНК-2012 і ПНК-2018) та на міжнародних наукових конференціях: 7th International Conference on the Structure of Surfaces, Newcastle, Australia, 21-26 July 2002; 41st Symposium on Basic Science of Ceramics, Kagoshima, Japan, 22-23 January 2003; 3rd International Workshop on Oxide Surfaces, Sapporo, Japan, 27-31 January 2003; 2006 International Conference on Nano Science and Nano Technology (GJ-NST 2006), Gwangju, Korea, 6-10 December 2006; II International conference "Nanoscale systems: structureproperties-technology", 21-23 November 2007, Kyiv, Ukraine; E-MRS 2008 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 26-30, 2008; NATO Advanced Study Institute on Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications, Sozopol, Bulgaria, 1-13 June 2008; 3rd Ukraine-Korea seminar on nanophotonics and nanophysics "Nanophotonics and Nanophysics-2008", Kiev, Ukraine, 14-16 July 2008; German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2008, Essen, Germany, 22-25 September 2008; 14th Canadian Semiconductor Technology Conference "Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy", Symposium and Summer School (Tutorial Lectures), Hamilton, Ontario, Canada, August 10-14, 2009; XIX International School-Seminar "Spectroscopy of

Molecules and Crystals", Beregove, Crimea, Ukraine, 20-27.09.2009; 9th International Conference on Global Research and Education (Inter-Academia 2010), Riga Technical University, August 9-12, 2010, Riga, Latvia; Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, Beregove, Crimea, Ukraine, 6-10 September 2010; XX Iternational School-Seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of molecules and crystals", Beregove, Crimea, Ukraine, September 20-27, 2011; 4-th German-Ukrainian symposium "Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology 2012", 18-20 September 2012, Ilmenau University of Technology, Ilmenau, Germany; XXI Galyna Puchkovska Iternational School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals", Beregove, Crimea, Ukraine, September 22-29, 2013; IV Международная конференция "Наноразмерные системы: строение - свойства -технологии" (НАНСИС-2013), 19-22 ноября 2013, Киев, Украина; 13 International Conference on Global Research and Education (Inter-Academia 2014), Riga Technical University, September 10-12, 2014, Riga, Latvia; International Conference "Smart functional materials for shaping our future", 19-20 September 2014, Debrecen, Hungary; Workshop: Nanoscale Assemblies of Semiconductor Nanocrystals, Metal Nanoparticles and Single Molecules: Theory, Experiment and Application, 24-28 August 2015, Dresden, Germany; XXII Galyna Puchkovska Iternational School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals", Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine, September 27 - October 4, 2015; International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2017), 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine; XXIII Galyna Puchkovska Iternational School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals", Kyiv, Ukraine, September 20-25, 2017 та інших.

**Публікації.** За результатами досліджень, що увійшли в дисертаційну роботу, опубліковано 26 статей у фахових реферованих журналах та 25 тез доповідей і матеріалів конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку (список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації). Обсяг дисертації складає 344 сторінки. Робота містить 132 рисунки, 23 таблиці та 385 бібліографічних джерел.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, зазначено її зв'язок з науковими програмами і темами досліджень установи, де виконувалась робота, сформульовано мету і завдання досліджень, визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, вказано особистий внесок здобувача, наведено дані щодо апробації роботи, публікацій, структури та обсягу дисертації. У <u>першому розділі</u> зроблено короткий огляд методик синтезу й аналізу кластерів субнанометрового діапазону. В першу чергу описано методику імпульсної лазерної абляції для створення кластерів і мас-спектрометрії для їхнього дослідження (Рис. 1), за допомогою якої отримано ключові експериментальні результати роботи: мас-спектри оксиду цинку, селеніду кадмію, йодидів кремнію і германію.



Рис. 1. Схема часопрольотного мас-спектрометра (TOF MS) з лазерною десорбцією й іонізацією матеріалу зразка.

Суть методики полягає у вимірюванні залежності інтенсивності сигналу з детектора (яка пропорційна кількості кластерів, що на нього потрапляють) від проміжку часу після дії лазера. Кластери, заряджені в процесі утворення і прискорені полем прикладеної напруги U, розділяються за часом їхнього прольоту через вакуумовану трубу довжиною d до детектора. Цей час t визначається відношенням маси кластера m до його заряду Z:

$$t = \frac{d}{\sqrt{2U}} \sqrt{\frac{m}{Z}}$$

Мас-спектрометрія дає точну інформацію про атомарний склад кластерів, а також про їхню відносну стабільність (буквально, поширеність).

Для визначення структури виявлених кластерів у роботі використано квантово-хімічні чисельні методики. Більшість обчислень виконано за допомогою програмного пакета Firefly [11\*]. Важливим € порівняння результатів обчислень з результатами різних експериментальних досліджень. Це дозволяє вибрати відповідні обчислювальні методи, підтвердити достовірність результатів обчислень і спрогнозувати результати майбутніх експериментів. Викладено практичні рекомендації використання грід-інфраструктури (Український національний грід) для виконання квантово-хімічних обчислень атомарних кластерів.

Зроблено короткий огляд можливостей інших експериментальних методик для дослідження кластерів (TEM, CEM, XRD, ED, DLS тощо) і особливостей їхнього застосування для об'єктів субнанометрового діапазону розмірів.

У другому розділі детально описано дослідження кластерів оксиду цинку. Пероксид цинку (ZnO<sub>2</sub>) запропоновано як прекурсор для формування кластерів ZnO методом лазерної абляції. Виявлено та підтверджено експериментально переваги прекурсору ZnO<sub>2</sub> над прекурсором ZnO, що часто використовується. Запропонований прекурсор може бути корисним також для формування інших наноструктур ZnO. Експериментально виявлено кластери пілвишеної стабільності в серіях кластерів (ZnO)<sub>n</sub> (Рис. 2) і показано, що добавка алкіламіну до відповідного прекурсору суттєво підвищує поширеність сформованих лазерною абляцією "магічних" кластерів (ZnO i CdSe, Puc. 3). Це дозволило надійно ідентифікувати досі невідомі "магічні" кластери ZnO, а саме (ZnO)<sub>34</sub>, (ZnO)<sub>60</sub>, (ZnO)<sub>78</sub> і (ZnO)<sub>168</sub> Зроблено припущення, що алкіламіни є каталізаторами при утворенні "магічних" кластерів. Можна очікувати, що такий каталізатор допоможе розробити методи формування таких кластерів у масовій кількості



Рис. 2. Мас-спектр негативно заряджених кластерів оксиду цинку, отриманих лазерною абляцією порошку пероксиду цинку, змішаного з октадециламіном у толуолі. Сіра лінія — виміряний сигнал, чорна лінія — згладжений спектр (50-точкове усереднення). Кластери підвищеної стабільності вказані чорними стрілками, біля яких підписано їхній склад. Вставки показують фрагменти спектра в околі мас кластерів (ZnO)<sub>60</sub> та (ZnO)<sub>168</sub>.

Запропоновано серію вкладених оболонок для опису "магічних"кластерів оксиду цинку: (ZnO)<sub>n</sub>, n = 12m<sup>2</sup>, m = 1, 2, 3, ... (Таблиця 1). Результати масспектрометрії, а саме — "магічні" числа 12, 60 і 168, точно вкладаються в запропоновану математичну модель кластерів, побудованих як концентричні многогранники Голдберга. Такий ідеальний збіг практично виключає можливість інших структурних мотивів для цих кластерів. Оболонки класифіковані в системі многогранників Конвея. Передбачено склад і структуру досі не виявлених "магічних" кластерів (ZnO)<sub>n</sub>: n = 360, 660 і наступних в серії.



Рис. 3. Зліва: мас-спектри кластерів, сформованих лазерною абляцією порошку ZnO<sub>2</sub> (зверху) та порошку ZnO<sub>2</sub>, змішаного з додециламіном (DDA), (внизу). Справа: мас-спектри кластерів, сформованих лазерною абляцією порошку CdSe (зверху) та порошку CdSe, змішаного з дециламіном (DA), (внизу).

Виконано оптимізацію геометрії серії вкладено-оболонкових кластерів квантово-хімічними методами (Рис. 4). Обчислено їхні розміри (Таблиця 2).



Рис. 4. Структури серії  $T_h$ -симетричних кластерів (ZnO)<sub>n</sub>, n = 12m<sup>2</sup>, m = 1, 2, 3, 4, оптимізованих на рівнях теорії MP2/6-31G, B3LYP/6-31G, HF/6-31G та AM1, відповідно. Атоми цинку показані як сірі кульки, оксигену — як червоні.

1	C
Т	З

Номер оболонки, т	1	2	3	4	
Кількість пар ZnO, n = 12 m <sup>2</sup>	12	48	108	192	
Многогранники Голдберга	G <sub>IV</sub> (1,1)	G <sub>IV</sub> (2,2)	G <sub>IV</sub> (3,3)	G <sub>IV</sub> (4,4)	
Запис Конвея	tO	ctO	tktO	cctO	
Згенеровані многогранники Конвея, (використано [12*])					
AM1 оптимі- зовані Т <sub>h</sub> си- метричні обо- лонки (ZnO) <sub>n</sub>					

Таблиця 1. Оболонки ZnO.

Таблиця 2. Розмір вкладено-оболонкових кластерів (ZnO)<sub>n</sub>.

Кіль- кість обо- лонок Кількість пар ZnO, n		Діаметр <sup>а</sup> сферично-	Розмір <sup><i>b</i></sup> вкладено-оболонкового кластера (T <sub>h</sub> ) <i>d<sub>min</sub></i> - <i>d<sub>max</sub></i> , нм			
	го вюртци- тного кла- стера, нм	AM1	HF/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G	MP2/ 6-31G	
1	12	0,82	0,49 - 0,66	0,47 - 0,61	0,47 - 0,62	0,48 - 0,63
2	60=12@48	1,40	0,99 - 1,49	0,96 - 1,38	0,96 - 1,39	
3	168=12@48@108	1,98	1,46 - 2,35	1,42 - 2,19		
4	360=12@48@108@192	2,55	1,95 - 3,22			
5	660=12@48@108@192@300	3,12				

<sup>*a*</sup> Діаметр [нм] =  $(6M / \pi \rho)^{1/3}$ , де  $\rho = 5600$  кг / м<sup>3</sup> для вюртцитної структури ZnO;  $M = n \cdot M_{ZnO}$ ;  $M_{ZnO} = 81,4$  а.о.м. (чисельно дорівнює молярній масі ZnO).

<sup>b</sup> d<sub>min</sub> — мінімальна відстань між протилежними гранями кластера (діаметр сфери, вписаної в зовнішню оболонку); d<sub>max</sub> — максимальна відстань між вершинами кластера (діаметр сфери, описаної навколо зовнішньої оболонки).

Обчисленнями з перших принципів виявлено зниження енергії вкладенооболонкових кластерів (ZnO)<sub>60</sub> і (ZnO)<sub>168</sub> (для (ZnO)<sub>360</sub> — напівемпіричним методом AM1) при пониженні їхньої симетрії, що супроводжується зняттям виродження основного електронного стану, HOMO. Це пояснено проявом ефекту Яна-Теллера. В Таблиці 3 показано деформацію кластера (ZnO)<sub>60</sub> в цілому і його складових оболонок. Візуально деформації є незначними.

Таблиця 3. Структури кластера  $(ZnO)_{60}$  та його частин, оболонок  $(ZnO)_{12}$  та  $(ZnO)_{48}$ , оптимізовані на рівні теорії B3LYP/6-31G з дотриманням точкової групи симетрії T<sub>h</sub> (зліва) та без обмежень симетрії, тобто C<sub>1</sub> (справа). RMSD — значення середньо-квадратичного зміщення атомів, яке характеризує відмінність між структурами.

	T <sub>h</sub>		$C_1$
(ZnO) <sub>60</sub>		RMSD= 22,1 пм	
Симетрія НОМО	FG		А
Повна енергія, Хартрі	-111265,61841	Різниця: -234 меВ	-111265,62702
внутрішня оболонка (ZnO) <sub>12</sub>		RMSD= 5,0 пм	
зовнішня оболонка (ZnO) <sub>48</sub>		RMSD= 20,6 пм	

Для вибору раціонального квантово-хімічного методу обчислень запропоновано критерій, а саме: кореляція поширеності кластерів в мас-спектрі та їхніх розрахованих енергій зв'язку Е<sub>зв'язку</sub>. Для стехіометричного кластера (AB)<sub>n</sub> бінарної сполуки AB, що складається з п мономерів, питома енергія зв'язку визначена такою формулою:

$$E_{_{3B'},_{33Ky}} = -(\frac{E - n \cdot (E_A + E_B)}{n}) = E_A + E_B - \frac{E}{n}$$

де Е, Е<sub>А</sub> і Е<sub>В</sub> — повні енергії кластера й атомів А та В, відповідно. У випадку кластерів  $(ZnO)_n$  і  $(ZnS)_n$  при n = 12 і 13, показано достовірність результатів напівемпіричних розрахунків (методом АМ1) як для кластерів оксиду цинку, так і для сульфіду цинку. Методи HF/6-31G\*(3df) і B3LYP/6-31G\*(3df) також проходять випробування достовірності для випадку ZnO, але ці методи для запропонованому Для кластерів ZnS задовольняють критерію. не наноструктур обчислювальних досліджень сульфіду цинку потрібно використовувати досконаліші методи.

Приділено увагу порівнянню стабільності вкладено-оболонкових кластерів і фрагментів вюртцитної структури об'ємного матеріалу оксиду цинку (Рис. 5). Визначено, що вкладено-оболонковий ізомер  $(ZnO)_{60}$  зниженої симетрії  $(C_1)$  має значно нижчу (на 10,6 еВ) повну енергію, ніж найбільш енергетично вигідний фрагмент вюртциту (обидва оптимізовані на рівні теорії HF/6-31G).



Рис. 5. Структура фрагмента об'ємної вюртцитної ґратки, що містить 60 пар атомів ZnO, вирізана зі збереженням максимальної кількості зв'язків Zn-O (зліва). Вона ж після оптимізації геометрії на рівні теорії HF/6-31G (справа). Константи вюртцитної ґратки ZnO: а = 0,325 нм, с = 0,52 нм, u = 0,382.

Обчислено розподіли міжатомних відстаней в кластерах (ZnO)<sub>n</sub>, n = 12, 60, 168 різної структури та симетрії (Рис. 6), які пояснюють стабільність кластерів і можуть бути корисними для ідентифікації кластерів в експериментах.

Показано, що кластери пониженої симетрії (зокрема (ZnO)<sub>168</sub>) структурно відповідають ядрам відомих тетраподів ZnO: вони мають тетраедричну симетрію напрямків переважного росту. Навіть більше: розташування атомів на їхніх гранях узгоджується зі структурою кристалу вюртциту, яка є типовою структурою "ніг" тетраподів. Отже, показано перехід від стабільних атомарних кластерів до конкретних наноструктур (а саме, тетраподів), з атомарною точністю (Рис. 7).

Різноманіття "магічних" кластерів, а також стабільність відносно великих кластерів (ZnO)<sub>60</sub> і (ZnO)<sub>168</sub> відкриває можливості практичного застосування таких кластерів, зокрема там, де необхідна атомарна точність складу і структури нанооб'єктів, наприклад, в задачах регулярного впорядкування наночастинок.



Рис. 6. Розподіли довжин зв'язків Zn-O в ізомерах різної симетрії "магічних" кластерів оксиду цинку, оптимізованих методом HF/6-31G. Друга зверху панель, позначена як "(ZnO)<sub>60</sub> вюртцит", відповідає фрагменту з 60 пар ZnO, який був вирізаний з об'ємної структури вюртцитного кристала ZnO, а результат оптимізації його геометрії, позначений як "(ZnO)<sub>60</sub> вюртцит релаксований", відображено на третій зверху панелі.



Рис. 7. Схема зародкоутворення тетраподів. Для наочності октаедрична форма ядра тетрапода — кластер (ZnO)<sub>168</sub> — окреслена на рисунку тетрапода чорними лініями, а атоми її вершин ("квадрати") позначено зеленим кольором. Помаранчевими стрілками показано напрямки переважного росту вюртцитних граней — "ніг" тетрапода.

У <u>третьому розділі</u> викладено результати досліджень кластерів кремнію і германію. Як позитивно, так і негативно заряджені кремнієві субйодидні кластери, отримані лазерною абляцією порошку тетрайодиду кремнію, досліджені за допомогою часопрольотної мас-спектрометрії та *ab initio* розраховані їхні структури. Утворення кластерів кремнію розглянуте як лазерноіндукована полімеризація порошку SiI<sub>4</sub>. У спектрах додатно-заряджених кластерів (Рис. 8 — мас-спектр, Рис. 9, ліворуч — його інтерпретація у вигляді кольорової карти розподілу кластерів за складом) виділено три різні серії залежно від розміру: Si<sub>n</sub>I<sub>2n+1</sub><sup>+</sup> (n = 1-6); Si<sub>n</sub>I<sub>4n/3+3</sub><sup>+</sup> (n = 7-15); Si<sub>n</sub>I<sub>3n/2-7</sub><sup>+</sup> (n = 16-22) (Рис. 9, праворуч). Такий розподіл кластерів інтерпретований як результат процесів, які, ймовірно, відбуваються в процесі розширення факела лазерно-індукованої плазми.



Рис. 8. Ліворуч: мас-спектр позитивно-заряджених кластерів, отриманих шляхом лазерної абляції порошку SiI<sub>4</sub>. Підписано визначений склад кластерів для основних ліній у серії. Праворуч: зверху — деталі мас-спектра в околі основної лінії (Si<sub>4</sub>I<sub>9</sub><sup>+</sup>) та атомарний склад кластерів в цій області; знизу — ізотопний розподіл кластера Si<sub>4</sub>I<sub>9</sub><sup>+</sup> — видно хорошу відповідність експериментально виміряного спектра (чорна лінія) і розрахованого природного ізотопного розподілу для цього кластера (червоні стовпці).



Рис. 9. Ліворуч: розподіл кластерів субйодидів кремнію при лазерній абляції порошку Sil<sub>4</sub>. Праворуч: ділянки найбільш поширених кластерів для кожного n.

Використовуючи розрахунки DFT, у першій серії виявлено: кластери є прямими ланцюгами; прямий ланцюг стабілізується, утворюючи йодний міст при  $n \ge 3$ ; мостовий йод розташовується в центрі ланцюга. У другій серії встановлено: такі кластери — це багатоциклічні кільця п'ятикутників; кількість п'ятикутників зростає при n = 8, 11 і 14 після першого утворення п'ятикутника при n = 7. У третій серії встановлено: кластери є оболонками; кластер при n = 16 складається з восьми плоских п'ятикутників та одного зігнутого шестикутника (Рис. 10). Навіть серед малих кластерів п'ятикутник є основним структурним елементом, а кільця з меншою кількістю ланок, такі як тричленні та чотиричленні, не виявлені. Шестичленне кремнієве кільце (ненасичене кільце) також було виявлене, хоча воно є малопоширеним кластером.



Рис. 10. Найстабільніші структури  $Si_nI_m^+$  (n = 3, 6, 7, 8, 11, 14, 16). Атоми йоду (крім мостових) не показані для спрощення сприйняття структури.

Структури кремнієвих кластерів, пасивованих йодом, подібні до кластерів з водневою пасивацією, відомих з літератури [13\*, 14\*]. Зроблено висновок, що йод можна використати для пасивації кластерів кремнію як альтернативу водню. Навіть більше: пасивація йодом може забезпечити кращу модифікацію поверхні кластера, ніж пасивація воднем, що є наслідком різниці в міцності їхніх зв'язків з кремнієм.

Лазерною абляцією кристалічного тетрайодиду германію отримано кластерні фази германію, пасивовані йодом (Рис. 11). Показано еволюцію розмірності кластерів в залежності від їхнього розміру: лінійні (1D), кільцеві (2D) і об'ємні (3D) структури. Серед періодичних серій (Рис. 12 ліворуч), де склад кластерів та стабільність змінюються поступово, деякі кластери демонструють підвищену стабільність: Ge<sub>2</sub>I<sub>3</sub><sup>+</sup>, Ge<sub>9</sub>I<sub>9</sub><sup>+</sup> і Ge<sub>10</sub>I<sub>9</sub><sup>+</sup>. Квантово-хімічні розрахунки використані для визначення структури кластерів (Рис. 12 праворуч). Детально описано відмінності структурної будови кластерів кремнію і германію, пасивованих йодом. Обчислено оптичні властивості (спектри IЧ і КР) германієвих кластерів, які можуть допомогти ідентифікувати кластери при їх виготовленні в масовій кількості. Такі кластери можуть бути застосовані для створення великих германієвих наноструктур з атомарною точністю: стійкі германієві кластері можна використати як прекурсори або як будівельні блоки. Показано, що йод можна використовувати для інтактної пасивації поверхонь кластерів германію.



Рис. 11. Ліворуч: мас-спектр кластерів Ge<sub>n</sub>I<sub>m</sub><sup>+</sup>, отриманих лазерною абляцією порошку GeI<sub>4</sub>, в області малих мас. Праворуч: мас-спектр кластерів Ge<sub>n</sub>I<sub>m</sub><sup>+</sup> в області мас понад 1500 а.о.м. Сіра лінія відображає виміряний сигнал, чорна лінія показує згладжений спектр. Графік побудований в логарифмічному вертикальному масштабі для наочності презентації спектра. Серії S2 (Ge<sub>n</sub>I<sub>2n+1</sub><sup>+</sup>) та S4 (Ge<sub>n</sub>I<sub>2n-11</sub><sup>+</sup>) позначені суцільними та пунктирними стрілками відповідно. Кількості атомів германію та йоду в кластерах підписані як (n, m).



Рис. 12. Ліворуч: кластери Ge<sub>n</sub>I<sub>m</sub><sup>+</sup>, виявлені при лазерній абляції тетрайодиду германію; найпоширеніші кластери для кожного значення п обведені чорним кільцем. Праворуч: структури кластерів субйодидів германію, оптимізовані на рівні теорії B3LYP/6-311G\*.

Тонкі плівки SiGeMn осаджені методом напилення на підкладках кремнію та SiO<sub>2</sub>. Встановлено, що кластери Ge субнанометрового розміру однорідно розподіляються в аморфній матриці Si-Mn. Існування таких кластерів виявлене за допомогою XRD та TEM. Положення основного піка XRD ( $2\Theta = 27,7^{\circ}$ ) свідчить, що германієві кластери мають структуру сF8 (структура алмазу), а ширина піка дозволяє оцінити їхні розміри: ~0,6 нм. Субнанометровий розмір цих кластерів не дозволяє побачити їх в ТЕМ через недостатній амплітудний контраст. Складно побачити чіткі кластери і в зображеннях HRTEM, хоч деякі впорядковані області все ж можна ідентифікувати. Такі плівки можна композитний напівпровідниковий матеріал. розглядати як шо містить субнаномасштабний Ge, за температур вище 50К. Швидке збільшення електропровідності нижче 30 К можна розглядати як своєрідний перехід ізолятор - метал (перехід Мотта). Провідність такої композитної плівки визначається стрибковим механізмом (VRH). ЇЇ питомий електричний опір можна описати теоретичною формулою [15\*]:

#### $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/kT)^{\beta},$

де  $\beta$  визначається формою енергозалежного розподілу атомів домішки. Встановлено, що експериментально виміряна залежність добре відповідає параметрам:  $\Delta = 0,56$  eB (оцінено як  $\Delta \approx E_g / 2$ ,  $E_g \sim 1,12$  eB для Si),  $\rho_0 = 0,0021$  Ом·см,  $\beta = 0,369$ . Малі розміри кластерів Ge у зразку та аморфний стан матриці Si-Mn можуть бути причиною високої інтенсивності широкої смуги IЧ поглинання з частотою близько 960 см<sup>-1</sup>. У <u>четвертому розділі</u> описано деталі нового методу синтезу "магічних" кластерів селеніду кадмію (CdSe)<sub>33</sub> та (CdSe)<sub>34</sub> у водному розчині з використанням цистеїну (амінокислоти) та результати ґрунтовної характеризації їх оптичними методами, мас-спектрометрією та електронною мікроскопією.

Малі наночастинки (НЧ) CdSe високої стабільності синтезовані за кімнатної температури у водних розчинах, що містять L-цистеїн (Cys). Cysпокриті HЧ-CdSe мають гострий екситонний пік поглинання на 420 нм, гострий пік фотолюмінесценції на 430 нм і широке довгохвильове крило, що сягає ~600 нм. Спектр збудження фотолюмінесценції в основному повторює особливості спектра поглинання (Рис. 13 а). Мала ширина піка поглинання (FWHM= 18 нм) вказує на високу якість НЧ CdSe. Відсутність залежності форми спектрів фотолюмінесценції від довжини хвилі збудження (Рис. 13 b) і форми спектрів збудження від довжини хвилі випромінювання (Рис. 13 с) вказує на НЧ лише одного розміру. Зміни оптичного поглинання після зберігання протягом кількох місяців є невеликими, що означає високу стабільність НЧ CdSe. Умови синтезу були критичними для досягнення оптичної якості та стабільності НЧ CdSe: тільки ті частинки, що були приготовані в спеціальних умовах (n<sub>Se-прекурсора</sub>/  $n_{Cd-прекурсора} = 0,25 \div 0,5, n_{Cys}/n_{Cd-прекурсора} = ~9, pH = ~12),$  показали високий і гострий екситонний пік поглинання та високу стійкість з часом. За цих умов пік поглинання завжди з'являється майже на одній і тій самій довжині хвилі, що вказує на те, що ці НЧ є селективно стабільними й ростуть до певного розміру та певної структури.



Рис. 13. Спектри поглинання (a), фотолюмінесценції (b) та збудження фотолюмінесценції (c) НЧ CdSe, покритих цистеїном.

Використовуючи цистеїн та його похідні як покривні молекули (ліганди) (Рис. 14 ліворуч), досліджено вплив структури та хімічної природи лігандів на селективний ріст і стабілізацію малих НЧ CdSe у водному розчині за кімнатної температури. Порівняння ІЧ спектрів вільного Cys (незв'язаного цистеїну) і

ліганд-Суз (Суз, зв'язаного на поверхні наночастинок) (Рис. 14 праворуч) показує, що S (сульфгідрильна група) і N (амінова група) в ліганд-Суз безпосередньо зв'язані з НЧ, але його карбоксильна група перебуває у формі вільної карбоксилатної групи. Дослідження також виявили кореляцію структури й природи лігандів з розміром, обмеженням розміру, розподілом за розмірами та стабільністю НЧ. Для селективного росту та стабілізації НЧ у водному розчині покривні молекули повинні мати принаймні одну функціональну групу з сильною нуклеофільністю, а також іншу вільну заряджену функціональну групу. Покривні молекули типу монодентатного ліганду були ефективнішими для обмеження НЧ на менших розмірах, ніж ліганди бідентатного типу. Але перші були менш ефективними, ніж другі, для отримання вужчого розподілу НЧ Покривні молекули відносно великого розміру за розмірами. поблизу інтерфейсу ліганд-НЧ призвели до утворення НЧ з поганою коротко- та довготривалою стійкістю, але ті, що мають відносно компактну просторову геометрію біля інтерфейсу, призвели до НЧ 3 принаймні помірною короткотривалою стійкістю. Виявлено, що покривні молекули, що мають відносно компактну зовнішню просторову геометрію, призвели до НЧ з високою довготривалою стійкістю, а ті, що мають відносно велику зовнішню просторову геометрію, надавали НЧ лише помірну довготривалу стійкість. Результати показали загальні тенденції селективного росту стабільних напівпровідникових НЧ певного розміру у водному розчині.



Рис. 14. Ліворуч: схематичні зображення молекул цистеїну та його похідних. Праворуч: спектри ІЧ поглинання вільного Cys (синя лінія) та Cys-покритих CdSe HЧ (червона лінія).

Сукупністю експериментальних результатів синтезовані у водній фазі з цистеїном НЧ CdSe ідентифіковані як селективно вирощені (CdSe)<sub>33</sub> та (CdSe)<sub>34</sub> "магічні" кластери. Мас-спектр, отриманий абляцією лазерними імпульсами низької енергії ("рівень атенюатора 60%" на Рис. 15 ліворуч), показує наявність лише цих "магічних" кластерів. Збільшення енергії лазерних імпульсів ("рівень

атенюатора 40%") призводить до фрагментації цих кластерів і утворення інших "магічних" кластерів: (CdSe)<sub>13</sub> та (CdSe)<sub>19</sub>, відомих з літератури [4\*]. Рентгенівська дифракційна картина (Рис. 15 праворуч) значно відрізняється від відповідної картини для типових кристалічних наночастинок CdSe наявністю гострого піка на малих кутах дифракції, який свідчить про впорядкування (але лише ближній порядок) цих "магічних" кластерів. Це вказує на те, що ці кластери мають однаковий розмір.



Рис. 15. Ліворуч — мас-спектри, праворуч — спектр XRD НЧ CdSe, покритих цистеїном.

Загалом показано, що синтез у водній фазі можна успішно застосовувати для виготовлення високоякісних напівпровідникових наночастинок.

У <u>п'ятому розділі</u> викладено результати дослідження іншого класу субнаноматеріалів — нанопластинок. Визначальною рисою нанопластинок є невелика, точно визначена кількість атомних шарів, при тому що латеральні розміри нанопластинок можуть сягати кількох мікрометрів. Така структурна особливість зумовлює їхні особливі оптичні властивості.

Нанопластинки CdSe атомарно точної товщини виявлені в матриці октаноату калмію характерними спектрами поглинання: два піки за відповідають електронним переходам з енергетичних рівнів легких і важких дірок у валентній зоні на нижній електронний рівень в зоні провідності [18\*]. Спектри та кінетика фотолюмінесценції (Рис. 16) підтверджують правильність моделі нанопластинок. Виявлені дві смуги фотолюмінесценції локалізованих екситонів (~520 нм і ~630 нм) і двокомпонентна кінетика їхнього загасання (7 нс і 250 нс для першої смуги та 7 нс і 450 нс для другої) пояснені локалізацією екситонів на різних поверхнях нанопластинок.



Рис. 16. Спектри поглинання (чорна крива), фотолюмінесценції (червона крива) і збудження фотолюмінесценції (криві інших кольорів) нанопластинок CdSe товщиною 5 моношарів в матриці октаноату кадмію.

Розглядаючи нанопластинку як квантову яму зі стінками висотою  $E_{matrix}$ - $E_g$ , де  $E_{matrix} = 5,5$  еВ — край поглинання матриці (октаноату кадмію), визначений зі спектрів поглинання, а  $E_g = 1,7$  еВ — ширина забороненої зони об'ємного кристалічного CdSe, в наближенні ефективних мас товщина нанопластинки d оцінена за положенням екситонних піків у спектрі поглинання [18\*]:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 d^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)$$

де  $m_e^* = 0,11m_0$  — ефективна маса електрона,  $m_h^* = m_{hh}^* = 0,92m_0$  або  $m_h^* = m_{lh}^* = 0,41m_0$  — ефективні маси важкої (*hh*) або легкої (*lh*) дірки,  $m_0$  — маса вільного електрона в об'ємному кристалі CdSe [19\*]. Розраховані за цією формулою товщини нанопластинок d = 1,70 нм і d = 2,04 нм відповідають 5 і 6 моношарам CdSe для двох типів дослідних зразків.

У <u>шостому розділі</u> викладено результати кількох прикладних застосувань наноструктур.

Наночастинки металів Ag, Au, Pt розмірами 1 ÷ 10 нм вирощені в двох різних системах: в колоїдному розчині наночастинок кремнію, отриманих з пористого кремнію, і в порах нанопористого кремнезему. В цих системах виявлено подібну відновну активність, що, ймовірно, є наслідком великої кривизни поверхні та наявності "обірваних" зв'язків кремнію. Отримані металеві наночастинки досліджені оптичною спектроскопією поглинання в області поверхневого плазмонного резонансу та електронною мікроскопією. Частинки є добре відокремленими одна від одної, мають сферичну форму, вузький розподіл за розмірами та кристалічну структуру (Рис. 17).



Рис. 17. (а) ТЕМ-зображення наночастинок Au; (б) розподіл частинок Au за розмірами; (в) картина електронної дифракції частинок; (г) залежність інтегральної інтенсивності дифракційних максимумів від радіуса дифракційного кільця з позначенням індексів кристалічних площин дифракції.

Прозорий провідний пористий нанокомпозит виготовлений шляхом осадження окису олова на внутрішній поверхні пор нанопористої скляної пластини за допомогою методу хімічного осадження пари. Пористий нанокомпозит практично зберігає свою велику питому площу поверхні та об'єм пор після осадження оксиду олова. На зовнішню поверхню нанокомпозиту наносили прозору провідну плівку оксиду олова (SnO<sub>2</sub>) або оксиду індію-олова (ITO), використовуючи піролітичне осадження спрею, лазерну абляцію або хімічне осадження пари. Показано провідність між двома зовнішніми поверхнями такої нанокомпозитної пластини. Площа поверхні отриманого пористого електропровідного скла приблизно в 10000 разів більша, ніж площа поверхні плоскої щільної прозорої провідної плівки. Отримані зразки  $\epsilon$  напівпрозорими внаслідок розсіяння світла. Таке пористе електропровідне скло може забезпечити величезне поле реакції для функціональних матеріалів, які використовуються у фотоелектричного перетворення.

Експериментально досліджено газопроникність CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> і Не крізь нанопористу скляну мембрану з діаметром пор 3,5 нм. Виявлено зміни потоку газу при опроміненні Хе-лампою. Таке явище пояснене зміною відносної кількості молекул газу на поверхні та в об'ємі пор, що є наслідком фототермічної сорбції. Зроблено чисельну оцінку газопроникності. Експериментальні дані щодо індукованої газопроникності узгоджуються з теоретичною оцінкою. Запропоновано новий метод розділення газів шляхом періодичної зміни температури мембрани. Зокрема, модулювати температуру можна періодичним нагріванням мембрани оптичним випромінюванням.

Запропоновано застосування ефекту підсилення локального поля в околі металевих наночастинок для оптичного запису. Продемонстровано можливість оптичного запису в мідно-кремнеземному нанокомпозиті другою гармонікою (400 нм) випромінювання фемтосекундного титан-сапфірового лазера та стирання фундаментальною довжиною хвилі (800 нм) (Рис. 18).



Рис. 18. Фотографія зразка Cu@SiO<sub>2</sub> перед записом (а), після запису випромінюванням другої гармоніки (б) та після стирання за допомогою основної довжини хвилі (в). "FLC" – Femtosecond Laser Center – Центр колективного користування приладами "Лазерний фемтосекундний комплекс" при Інституті фізики НАН України, де виконано експеримент.

Приготовано наночастинки Au в кремнеземній оболонці. Досліджено їхню морфологію та рентгенівське поглинання. Ці наночастинки типу "ядрооболонка" дуже стійкі у водних середовищах і придатні для використання як рентгенівський контрастний агент в біологічних системах. Знімки, зроблені на трансмісійному електронному мікроскопі (Рис. 19), підтвердили, що частинки є добре відокремленими одна від одної, мають майже однорідні форми й розміри у висококонцентрованих колоїдах. Положення піка поверхневого плазмонного резонансу золота зі збільшенням товщини оболонки зсувається в червоний бік спектра. Рентгенівське поглинання колоїдами наночастинок Au в кремнеземній оболонці є сильнішим, ніж рентгенівським контрастним агентом на основі наночастинок AgI за аналогічних експериментальних умов.



Рис. 19. ТЕМ зображення стабілізованих цитратом (а) і покритих кремнеземом (б-е) Au HЧ. Кремнеземні оболонки вирощені в осно́вному силікатному розчині (б) та модифіковані методом Штобера при  $V_{\text{TEOS}}/n_{\text{AuHY}} = 0,065$  (в), 0,21, (г), 0,46 (д), 0,86 (е) мкл/пмоль. Шкала на зображеннях (а)-(г) – 20 нм, (д)-(е) – 50 нм.

### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В дисертації виявлено особливості будови атомарних кластерів неорганічних напівпровідникових матеріалів, встановлено зв'язки між будовою кластерів і структурою макрочастинок відповідних матеріалів, описано виготовлення і досліджено властивості нанокомпозитів.

1. Запропоновано і використано пероксид цинку як прекурсор для отримання кластерів оксиду цинку, що дозволило виміряти мас-спектри кластерів (ZnO)<sub>n</sub> до n ~200. В мас-спектрах виявлено кластери підвищеної стабільності — "магічні" кластери (ZnO)<sub>n</sub> при n = 34, 60, 78, 168. Виявлено підвищення ефективності формування "магічних" кластерів ZnO і CdSe алкіламінами.

2. Запропоновано серію вкладених оболонок  $(ZnO)_n$ ,  $n = 12m^2$ , m = 1, 2, 3, ..., яка не лише описує з атомарною точністю виявлені "магічні" кластери (при n = 60, 168) в мас-спектрах, але також передбачає склад та структуру нових, досі не виявлених "магічних" кластерів оксиду цинку при n = 360, 660 і більших. Такі оболонки класифіковані в позначеннях Голдберга і Конвея.

3. Квантово-хімічними обчисленнями виявлено зниження симетрії вкладено-оболонкових кластерів ZnO, що пояснено ефектом Яна-Теллера. Обчислено розподіли міжатомних відстаней в кластерах (ZnO)<sub>n</sub>, n = 12, 60, 168 різної структури й симетрії, які пояснюють стабільність кластерів. Запропоновано й обґрунтовано квантово-хімічними обчисленнями модель зародкоутворення тетраподів ZnO.

4. Запропоновано й використано йод як пасиватор (terminator) "обірваних" зв'язків в кластерах Si та Ge. В мас-спектрах продуктів лазерної абляції Sil4 та Gel4 виявлено серії кластерів Si<sub>n</sub>I<sub>m</sub> та Ge<sub>n</sub>I<sub>m</sub> різної структури (розмірності): ланцюжкові (1D), кільцеві (2D), об'ємні (3D). Встановлено, що перехід найстабільнішої структури від ланцюжків до кілець відбувається при n ≈ 7 для обох матеріалів; об'ємні структури переважають при  $n \ge 16$  для Si, але при  $n \ge 9$ Ge. Квантово-хімічними обчисленнями виявлено структури для найстабільніших кластерів. пілвишеної ізомерів Виявлено кластери стабільності Ge<sub>9</sub>I<sub>9</sub><sup>+</sup>, Ge<sub>10</sub>I<sub>9</sub><sup>+</sup>. Спектри IЧ і КР, обчислені для кластерів Ge<sub>n</sub>I<sub>m</sub>, n=2÷10, можна використати для ідентифікації кластерів в експериментах.

5. В аморфних плівках Si<sub>70</sub>Ge<sub>20</sub>Mn<sub>10</sub> виявлено субнанометрові кластери Ge кристалічної структури сF8 (структура алмазу). Результати вимірів електропровідності такої наносистеми пояснені переходом Мотта при T<30K і стрибковим типом провідності за вищих температур. На кластери Ge вказує широка смуга IЧ поглинання ~960см<sup>-1</sup>.

6. Розроблено новий метод синтезу малих наночастинок (кластерів) CdSe з дуже вузьким розподілом за розмірами у водному розчині з цистеїном як поверхнево-активною речовиною. Отримані колоїди є стійкими: вони не змінюють свої оптичні властивості протягом кількох місяців зберігання. Водне середовище і природний сурфактант (амінокислота цистеїн) значно розширюють сферу можливих застосувань таких кластерів, зокрема в біології та медицині. Встановлено роль функціональних груп цистеїну у формуванні та стабілізації кластерів CdSe: група -SH координує йони Cd<sup>2+</sup> на початковому етапі синтезу і разом з групою -NH<sub>2</sub> вкриває поверхню кластерів; група -OH забезпечує стабільність колоїдних розчинів. Сукупністю експериментальних результатів (оптичні спектри поглинання, люмінесценції, КР, ІЧ, мас-спектри, дифрактограми, зображення ACM і TEM) доведено, що синтезовані наночастинки є описаними в літературі "магічними" кластерами (CdSe)<sub>33</sub> і (CdSe)<sub>34</sub>.

7. Нанопластинки CdSe атомарно точної товщини виявлені в матриці октаноату кадмію за характерними двокомпонентними спектрами поглинання, дві смуги яких відповідають електронним переходам з енергетичних рівнів легких і важких дірок у валентній зоні на нижній електронний рівень в зоні провідності. Спектри й кінетика фотолюмінесценції зразків підтверджують правильність моделі нанопластинок CdSe.

8. Пористий кремній використаний як відновник для виготовлення НЧ Аg, Au, Pt. Перевагою методу є хімічна чистота отриманих колоїдів. Пористий кремнезем проявляє аналогічну відновлювальну здатність: НЧ Аg діаметрами 1 нм і 10 нм вирощено в порах розміром 3,5 нм і 13 нм відповідно.

9. Методом хімічного осадження пари виготовлено прозорий провідний пористий нанокомпозит SnO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>, перспективний для застосування у фотоелектрохімії та фотоелектричних пристроях.

10. Виявлено ефект фототермічної сорбції газів у нанопористому склі (розмір пор 3,5 нм), який проявляється в динамічній зміні газопропускання при зміні температури мембрани опроміненням. Показано, що причиною ефекту є зміна основного механізму дифузії (поверхнева/об'ємна) зі зміною температури. Запропоновано використання ефекту для розділення сумішей газів модуляцією температури мембрани, зокрема оптичним випромінюванням.

11. Ефект підсилення локального поля плазмонними НЧ використаний для оптичного запису в нанокомпозиті Cu@SiO<sub>2</sub> другою гармонікою та стирання основною довжиною хвилі випромінювання фемтосекундного Ti:Sa лазера.

12. Виготовлено концентровані колоїди НЧ Au@SiO<sub>2</sub>, придатні для застосування як контрастний агент для рентгенівських досліджень живих організмів.

# СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1\*.H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985, **318**, 162.
- 2\*.A. Rosen. A sightseeing tour in the world of clusters serendipity and scientific progress. *J. Mol. Graphics Modell.* 2001, **19**, 236.
- 3\*.T. P. Martin. Shells of atoms. *Phys. Reports* 1996, **273**, 199.

- 4\*.A. Kasuya, R. Sivamohan, Yu. A. Barnakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V. R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. V. Belosludov, V. Sundararajan, Y. Kawazoe. Ultrastable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectrometry. *Nature materials* 2004, **3**, 99.
- 5\*.F. Banhart, P. M. Ajayan. Carbon Onions as Nanoscopic Pressure Cells for Diamond Formation. *Nature* 1996, **382**, 433.
- 6\*.C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, A. A. Al-Sunaidi, S. M. Woodley. Zinc oxide: A case study in contemporary computational solid state chemistry. J. Comp. Chem. 2008, 29, 2234.
- 7\*.C. R. A. Catlow, S. T. Bromley, S. Hamad, M. Mora-Fonz, A. A. Sokol, S. M. Woodley. Modelling nano-clusters and nucleation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 786.
- 8\*.A. Wood, M. Giersig, M. Hilgendorff, A. Vilas-Campos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney. Size Effects in ZnO: The Cluster to Quantum Dot Transition. *Aust. J. Chem.* 2003, 56, 1051.
- 9\*.M. Chen, T. P. Straatsma, Z. Fang, D. A. Dixon. Structural and Electronic Property Study of (ZnO)<sub>n</sub>, n≤168: Transition from Zinc Oxide Molecular Clusters to Ultrasmall Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2016, **120**, 20400.
- 10\*.C. R. A. Catlow. Modelling and Predicting Crystal Structures. *Interdisciplinary Science Reviews* 2015, **40:3**, 294.
- 11\*.A. A. Granovsky, FIREFLY version 8.0.0, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
- 12\*.A. Levskaya. polyHédronisme v0.2. http://levskaya.github.io/polyhedronisme/
- 13\*.C. Hollenstein, W. Schwarzenbach, A. A. Howling, C. Courteille, J.-L. Dorier, L. Sansonnens. Anionic clusters in dusty hydrocarbon and silane plasmas. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1996, **14**, 535.
- 14\*.G. A. Rechtsteiner, O. Hampe, M. F. Jarrold. Synthesis and Temperature-Dependence of Hydrogen-Terminated Silicon Clusters. *J. Phys. Chem. B* 2001, **105**, 4188.
- 15\*.R. Braunstein. Lattice vibration spectra of germanium-silicon alloys. *Phys. Rev.* 1963, **130**, 879.
- 16\*.V. R. Romanyuk, I. M. Dmitruk, Yu. A. Barnakov, R. V. Belosludov, A. Kasuya. Ultra-Stable Nanoparticles in A<sub>II</sub>B<sub>VI</sub> (A<sub>II</sub> = Cd, Zn; B<sub>VI</sub> = S, Se, Te) Compounds. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009, 9, 2111.
- 17\*.S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, Al. L. Efros. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nature Materials* 2011, 10, 936.
- 18\*.Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Издание 4-е. М.: Наука, 1989. 768 с. («Теоретическая физика», том III).
- 19\*.D.J. Norris, M.G. Bawendi. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Phys Rev B* 1996, **53**, 16338.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

#### Статті у фахових реферованих наукових виданнях

- 1. A. Dmytruk, I. Dmitruk, Y. Shynkarenko, R. Belosludov, A. Kasuya. Zinc oxide nested shell magic clusters as tetrapod nuclei. *RSC Adv.* 2017, 7, 21933.
- I. Dmitruk, Ye. Shynkarenko, A. Dmytruk, D. Aleksiuk, V. Kadan, P. Korenyuk, N. Zubrilin, I. Blonskiy. Efficiency estimates and practical aspects of optical Kerr gate for time-resolved luminescence spectroscopy. *Methods Appl. Fluoresc.* 2016, 4, 044007.
- 3. A. Dmytruk. On the Structure of Atomic Clusters: Selection of Calculation Methods to Match Mass Spectra. *Adv. Mater. Res.* 2015, **1117**, 26.
- 4. A. Dmytruk. Atomic composition, structure, and vibrational spectra of germanium clusters terminated by iodine. *J. Cluster Sci.* 2015, **26**, 877.
- 5. A. G. Lyashchova, A. M. Dmytruk, I. M. Dmitruk, G. V. Klimusheva, T. A. Mirnaya, V. N. Asaula. Optical absorption, induced bleaching, and photoluminescence of CdSe nanoplatelets grown in cadmium octanoate matrix. *Nanoscale Res. Lett.* 2014, **9**:88.
- I. Dmitruk, I. Blonskiy, P. Korenyuk, V. Kadan, M. Zubrilin, A. Dmytruk, O. Yeshchenko, A. Alexeenko, A. Kotko. Optical recording in copper–silica nanocomposite. *Appl. Surf. Sci.* 2014, **302**, 66.
- Y.-S. Park, A. Dmytruk, I. Dmitruk, A. Kasuya, Y. Okamoto, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba. Aqueous Phase-Synthesized CdSe Nanoparticles with Well-Defined Numbers of Constituent Atoms. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, **114**, 18834.
- I. Dmitruk, I. Blonskyi, I. Pavlov, O. Yeshchenko, A. Alexeenko, A. Dmytruk, P. Korenyuk, V. Kadan, N. Zubrilin. Optically induced anisotropy of surface plasmon in spherical nanoparticles. *Phys. Rev. B* 2010, **82**, 033401.
- 9. Y.-S. Park, A. Dmytruk, I. Dmitruk, A. Kasuya, M. Takeda, N. Ohuchi, Y. Okamoto, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba. Size-selective Growth and Stabilization of Small CdSe Nanoparticles in Aqueous Solution. *ACS Nano* 2010, **4**, 121.
- 10.D. V. Louzguine-Luzgin, P. Sharma, M. Fukuhara, A. Dmytruk, A. Inoue. Formation and Characterization of Sub-Nanometer Scale cF8 Ge Precipitates in Si-Based Amorphous Matrix. J. Nanosci. Nanotech. 2009, 9, 5865.
- 11.A. Dmytruk, I. Dmitruk, A. Kasuya. Zinc peroxide precursor for ZnO clusters. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2009, **40**, 265.
- 12.A. Dmytruk, I. Dmitruk, R. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Kasuya. Laser ablation of CdSe and ZnO: alkylamine assisted formation of magic clusters. *NATO Science* for Peace and Security Series B. Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications. Eds.: Reithmaier, J.P.; Petkov, P.; Kulisch, W.; Popov, C. 2009, V 5, p.201-206.A. Dmytruk, I. Dmitruk, R. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Kasuya. Laser ablation of CdSe and ZnO: alkylamine assisted formation of magic clusters. NATO Science for Peace and Security Series B. Nanostructured

*Materials for Advanced Technological Applications*. Eds.: Reithmaier, J.P.; Petkov, P.; Kulisch, W.; Popov, C. 2009, **V 5**, p.201-206.

- 13.A. Dmytruk, I. Dmitruk, I. Blonskyy, R. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Kasuya. ZnO clusters: laser ablation production and time-of-flight mass spectroscopic study. *Microelectron. J* 2009, **40**, 218.
- 14.O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk. Optical properties of sol-gel fabricated Ni/SiO<sub>2</sub> glass nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids* 2008, **69**, 1615.
- 15.O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk. Optical properties of sol–gel fabricated Mn/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Observation of surface plasmon resonance in Mn nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2008, **254**, 2736.
- 16.M. Takahashi, H. Kikuchi, Y. Kawazoe, A. Dmytruk, A. Kasuya, A. Watanabe. Laserinduced polymerization of SiI<sub>4</sub>. *Chem. Phys. Lett.* 2007, **450**, 1.
- 17.A. Dmytruk, Y.-S. Park, A. Kasuya, H. Kikuchi, M. Takahashi, Y. Kawazoe, A. Watanabe. Silicon Subiodide Clusters. *J. Nanosci. Nanotech.* 2007, **7**, 3788.
- 18.Y.-S. Park, A. Dmytruk, I. Dmitruk, Y. Noda, A. Kasuya, M. Takeda, N. Ohuchi. Aqueous-Phase Synthesis of Ultra-Stable Small CdSe Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007, **7**, 3750.
- 19.O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk. Sizedependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix. *Phys. Rev. B* 2007, **75**, 085434.
- 20.O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. M. Dmytruk, A. A. Alexeenko. Influence of annealing conditions on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix. *Materials Science and Engineering B* 2007, **137**, 247.
- 21.Y.-S. Park, A. Kasuya, A. Dmytruk, N. Yasuto, M. Takeda, N. Ohuchi, Y. Sato, K. Tohji, M. Uo, F. Watari. Concentrated Colloids of Silica-encapsulated Gold Nanoparticles: Colloidal Stability, Cytotoxicity, and X-ray Absorption. J. Nanosci. Nanotech. 2007, 7, 2690.
- 22.Y.-S. Park, L. M. Liz-Marzán, A. Kasuya, Y. Kobayashi, D. Nagao, M. Konno, S. Mamykin, A. Dmytruk, M. Takeda, N. Ohuchi. X-ray Absorption of the Gold Nanoparticles with Thin Silica Shell. J. Nanosci. Nanotech. 2006, 6, 3503.
- 23.H. Lin, T. Jin, A. Dmytruk, M. Saito, T. Yazawa. Preparation of a porous ITO electrode. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2004, 164, 173.
- 24.H. Lin, T. Jin, A. Dmytruk, H. Izumi, S. Kaneko, T. Yazawa. Design and preparation of porous conductive glass with large surface area. *J. Ceram. Soc. Japan*, Suppl. 112-1 2004, **112**, 8672.
- 25.H. Lin, T. Jin, A. Dmytruk, T. Yazawa. Preparation of Translucent Conductive Porous Nanocomposite. J. Am. Ceram. Soc. 2003, 86, 1991.
- 26.A. Dmytruk, T. Jin, H. Lin, T. Yazawa. Photothermal sorption of gases in porous glass. *Surface Review and Letters* 2003, **10**, 283.

#### Матеріали наукових конференцій

- 27.A. M. Dmytruk, T. Jin, T. Yazawa. Photoinduced adsorption/desorption of gases in porous glass. *Abstracts of 7th International Conference on the Structure of Surfaces*, Newcastle, Australia, 2002, p.80.
- 28.A. Dmytruk, T. Jin, T. Yazawa. Temperature dependant sorption of gas in porous glass. *Abstracts of 41st Symposium on Basic Science of Ceramics*, Kagoshima, Japan, 2003, p.418.
- 29.A. Dmytruk, T. Jin, H. Lin, T. Yazawa. Photothermal sorption in porous glass. *Abstracts of 3rd International Workshop on Oxide Surfaces*, Sapporo, Japan, 2003, p.99.
- 30.B. Macherzynska, M. Macherzynski, A. Dmitruk, S. Mamykin, V. Romanyk, N. Ohuchi, M. Takeda, V. Kumar, Y. Kawazoe, A. Kasuya. Ultraviolet and Blue Luminescent Silicon Nanoparticles. *Abstract book of XII International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters ISSPIC* 12, Sept. 6-10, 2004, Nanjing, China, B-VIII-25.
- 31.A. Dmytruk, A. Kasuya, S. Mamykin, Y.-S. Park, V. Ovechko, A. Schur, A. Watanabe, N. Ohuchi. Metal nanoparticles reductively grown in silicon nanoparticle solution and in porous silica. *Proceedings of SEMINANO* 2005, Budapest, Hungary, V.2, p.375.
- 32.A. Schur, A. Dmytruk, V. Ovechko, V. Mygashko, A. Kasuya, S. Mamykin, Y.-S. Park, A. Watanabe, N. Ohuchi. Noble metal nanoparticles reductively grown in silicon nanoparticles suspension and in porous silica. *Abstracts of XVII International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*, September 20-26, 2005 Beregove, Crimea, Ukraine, Nanoobjects, P-11, p.221.
- 33.A. Dmytruk, A. Kasuya, Y.-S. Park. Clusters of silicon and germanium subiodides. *Abstracts of NANOMAT2006*, June 21-23, 2006, Antalya, Turkey, p.226.
- 34.A. Dmytruk, A. Kasuya, M. Takahashi, H. Kikuchi, Y. Kawazoe. 1D, 2D, and 3D small silicon clusters terminated by iodine. *Abstracts of II International conference "Nanoscale systems: structure properties technology" (NANSYS-2007)*, 21-23 November 2007, Kyiv, Ukraine, p.105.
- 35.A. Dmytruk, I. Dmitruk, R. Belosludov, A. Kasuya, Y. Kawazoe. Small ZnO clusters. *Abstracts of NATO Advanced Study Institute on Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications*, Sozopol, Bulgaria, 1-13 June 2008, p. 51.
- 36.A. Dmytruk, I. Dmitruk, I. Blonskyy, R. Belosludov, A. Kasuya, Y. Kawazoe. ZnO clusters with atomic precision: experiment and simulation. *Abstracts of the German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2008*, Essen, Germany, 22-25 September 2008, p.14.
- 37.A. Dmytruk, I. Dmitruk, I. Blonskyy, R. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Kasuya. Caged structures for ZnO magic clusters. *Abstracts of XII International conference on physics and technology of thin films and nanosystems*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 18-23, 2009, p.232.

- 38.A. Dmytruk, I. Dmitruk, I. Blonskyy, B. Botvynovskyy, R. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Kasuya. Magic Clusters of CdSe and ZnO: Synthesis, Structure, Spectroscopy. *Abstracts of XIX International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*, Beregove, Crimea, Ukraine, 20-27.09.2009, p.124.
- 39.A. M. Dmytruk, I. M. Dmitruk, I. V. Blonskyy, B. Botvynovskyy, R. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Kasuya. Clusters of ZnO and CdSe: synthesis and structure modeling. *Abstracts of International Meeting "Clusters and nanostructured materils (CNM-2)"*, Uzhgorod, Ukraine, 27-30 September 2009, p.141.
- 40.A. Dmytruk, I. Dmitruk. Clusters of ZnO produced by laser ablation. *Digest of the* 9th International Conference on Global Research and Education (Inter-Academia 2010), Riga Technical University, August 9-12, 2010, Riga, Latvia, p.191.
- 41.A. Dmytruk, B. Botvynovskyy, I. Dmitruk, R. Belosludov. On the structure of zinc oxide magic clusters. *Abstracts of Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*, Beregove, The Crimea, Ukraine, 6th-10th September 2010, p.140.
- 42.A. Dmytruk, A. Kasuya. Small clusters of Si and Ge terminated by iodine: mass spectroscopy and computer simulation. *Abstracts of XX Iternational School-Seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of molecules and crystals"*, Beregove, Crimea, Ukraine, September 20-27, 2011, p.187.
- 43.A. Dmytruk, I. Dmitruk, R. Belosludov. On the structure of about one nanometer clusters of A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> semiconductors. *Abstracts of the 4-th German-Ukrainian symposium "Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology* 2012", 18-20 September 2012, Ilmenau University of Technology, p. 47.
- 44.A. Dmytruk, I. Dmitruk, A. Kasuya, G. Klimusheva, A. Lyashchova, T. Mirnaya, Y. Shynkarenko, V. Kadan, P. Korenyuk, I. Blonskii. Time-resolved optical spectroscopy of atomically precise CdSe nanostructures. *Abstracts of XXI Galyna Puchkovska Iternational School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals"*, Beregove, Crimea, Ukraine, September 22-29, 2013, p.170.
- 45.A. Dmytruk, Y. Shynkarenko, I. Kolisnyk, B. Karpiy, I. Dmitruk, A. Kotko, A. Kasuya. Atomically precise nanostructures of CdSe, ZnO, SiI, GeI: experiments and calculations. *Digest of the 13th International Conference on Global Research and Education (Inter-Academia 2014)*, Riga Technical University, September 10-12, 2014, Riga, Latvia, p.47.
- 46.A. Dmytruk, Y. Shynkarenko, I. Kolisnyk, I. Dmitruk, A. Kasuya. Atomic clusters of CdSe, ZnO, SiI, GeI: preparation, characterization, modeling. *Abstracts of International Conference "Smart functional materials for shaping our future"*, 19-20 September 2014, Debrecen, Hungary, p.76.
- 47.A. Dmytruk, I. Dmitruk, I. Blonskyi, R. Belosludov, A. Kasuya. Symmetry reduction in ZnO magic clusters. *Abstracts of XXII Galyna Puchkovska Iternational School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals"*, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine, September 27 October 4, 2015, p.69.
- 48.I. Dmitruk, R. Belosludov, A. Dmytruk, A. Kasuya. Structure and vibrational spectra of magic CdSe nanoclusters. *Abstracts of XXII Galyna Puchkovska*

*Iternational School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals"*, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine, September 27 – October 4, 2015, p. 209.

- 49.A. Dmytruk, I. Dmitruk. ZnO tetrapod nucleation: a model based on magic clusters. *Abstract book of International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2017)*, 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, p.710.
- 50.I. Dmitruk, R. Belosludov, A. Kasuya, A. Dmytruk. Quantum Chemistry Calculations and Determination of the Structure of Nanoclusters. *Abstracts of XXIII Galyna Puchkovska Iternational School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals"*, Kyiv, Ukraine, September 20 25, 2017, p.137.
- 51.A. Dmytruk, I. Dmitruk. Computational Prediction of ZnO Tetrapod Morphology. Abstracts of XXIII Galyna Puchkovska Iternational School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals", Kyiv, Ukraine, September 20 – 25, 2017, p.138.

### АНОТАЦІЯ

Дмитрук А. М. Структура субнанометрових неорганічних кластерів і її прояв у макрофізичних властивостях наносистем. — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла. — Інститут фізики Національної академії наук України, Київ, 2018.

В дисертаційній роботі виявлено особливості будови атомарних кластерів неорганічних напівпровідникових матеріалів, встановлено зв'язки між будовою кластерів і структурою макрочастинок відповідних матеріалів, описано виготовлення і досліджено властивості нанокомпозитів. Виявлено кластери підвищеної стабільності ("магічні") в мас-спектрах лазерної абляції пероксиду цинку, запропоновано серію вкладених оболонок, яка їх описує з атомарною точністю. Квантово-хімічними обчисленнями виявлено зниження симетрії кластерів ZnO, пояснене ефектом Яна-Теллера, запропоновано модель зародкоутворення тетраподів. В мас-спектрах лазерної абляції йодидів кремнію і германію ідентифіковано серії кластерів різної структури: ланцюжкові, кільцеві, об'ємні. Квантово-хімічними обчисленнями визначено структури найстабільніших ізомерів, обчислено їхні спектри ІЧ і КР. Розроблено метод синтезу водних колоїдів "магічних" кластерів CdSe, встановлено роль функціональних груп сурфактанту — цистеїну. Запропоновано ряд практичних застосувань наноструктур.

Ключові слова: кластер, наночастинка, мас-спектр, структура, ізомер, ZnO, CdSe, кремній, германій, квантова хімія, "магічний" кластер, екситон.

#### АННОТАЦИЯ

Дмитрук А. Н. Структура субнанометровых неорганических кластеров и ее проявление в макрофизических свойствах наносистем. — Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора физикоматематических наук по специальности 01.04.07 — физика твердого тела. — Институт физики Национальной академии наук Украины, Киев, 2018.

В диссертационной работе выявлены особенности строения атомарных кластеров неорганических полупроводниковых материалов, установлены связи между строением кластеров и структурой макрочастиц соответствующих материалов, описано изготовление и исследованы свойства нанокомпозитов. Выявлены кластеры повышенной стабильности ("магические") в масс-спектрах лазерной абляции пероксида цинка, предложено серию вложенных оболочек, которая их описывает с атомарной точностью. Квантово-химическими вычислениями выявлено снижение симметрии кластеров ZnO, которое объяснено эффектом Яна-Теллера, предложена модель зародышеобразования тетраподов. В масс-спектрах лазерной абляции йодидов кремния и германия идентифицировано серии кластеров различной структуры: цепочки, кольца, объемные. Квантово-химическими вычислениями определены структуры наиболее стабильных изомеров, вычислены их спектры ИК и КР. Разработан метод синтеза водных коллоидов "магических" кластеров CdSe, установлена роль функциональных групп сурфактанта — цистеина. Предложен ряд практических применений наноструктур.

Ключевые слова: кластер, наночастица, масс-спектр, структура, изомер, ZnO, CdSe, кремний, германий, квантовая химия, "магический" кластер, экситон.

#### **SUMMARY**

# A. M. Dmytruk. The structure of subnanometer inorganic clusters, and its exhibition in macrophysical properties of nanosystems. - Manuscript.

Thesis for the degree of doctor of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.07 - solid state physics. - Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis describes found peculiarities of structure of atomic clusters of inorganic semiconductor materials, establishes connections between the structure of the clusters and structure of macroparticles of the corresponding materials, and reports methods of production and studies of properties of the nanocomposite materials important for modern nanophysics and nanoengineering.

Zinc peroxide has been suggested and used as a precursor for the production of zinc oxide clusters. The mass spectra of clusters  $(ZnO)_n$  have been measured, in which the clusters of enhanced stability, so called "magic" clusters,  $(ZnO)_n$  have been

found at n = 34, 60, 78, 168. The increase in the efficiency of the formation of the "magic" clusters of ZnO and CdSe was found catalyzed by alkylamines. A series of nested shells of  $(ZnO)_n$ ,  $n = 12m^2$ , m = 1, 2, 3, ... is proposed. It describes the "magic" clusters at n = 60, 168 with "atomic accuracy", and predicts the composition and structure of the next "magic" clusters in the series at n = 360, 660 and larger, which are still undiscovered. The shells are classified in the notations of Goldberg and Conway. Quantum-chemical calculations revealed the symmetry reduction of the nested-shell clusters of ZnO, which is explained by the Jahn-Teller effect. A model of ZnO tetrapod nucleation has been elaborated.

Iodine has been used as a terminator of "broken" bonds in Si and Ge clusters. The series of clusters of  $Si_nI_m$  and  $Ge_nI_m$  of different structures (chains, rings, cages) have been identified in the mass spectra of the products of laser ablation of  $SiI_4$  and  $GeI_4$  powders. Quantum-chemical calculations revealed the structures of the most stable isomers of the clusters. Their IR and Raman spectra have been calculated. Subnanometer sized Ge clusters of cF8 crystalline structure (diamond structure) have been found in the amorphous silicon-germanium-manganese alloy films.

New method for the synthesis of stable aqueous colloids of (CdSe)<sub>33,34</sub> "magic" clusters has been developed, and the role of functional groups of cysteine surfactant has been investigated. CdSe nanoplatelets of atomically precise thickness have been revealed in the cadmium octanoate matrix and characterized by optical absorption and photoluminescent spectroscopic methods, including time-resolved ones.

Several practical applications of nanostructures are suggested. Porous silicon is used as a reducing agent for production of Ag, Au, Pt nanoparticles. The advantage of the method is the chemical purity of the resulting colloids. Porous silica exhibits a similar reductive activity: Ag nanoparticles of 1 nm and 10 nm in diameters are grown in pores of 3.5 nm and 13 nm diameters, respectively. Translucent conductive porous nanocomposite  $SnO_2@SiO_2$ , promising for applications in photoelectrochemical and photovoltaic devices, has been prepared by chemical vapor deposition method.

The effect of photothermal sorption of gases in nanoporous glass (3.5 nm pore diameter) has been revealed. It manifests itself in the dynamic change of gas permeability through the membrane, when the membrane temperature is controled by optical irradiation. The effect is caused by the change of the dominant diffusion mechanism (surface or bulk) of the gas with the variation of the temperature.

The effect of the local field enhancement by plasmonic nanoparticles has been employed for optical recording in copper nanoparticles-silica nanocomposite, using second harmonic of the femtosecond Ti:Sa laser radiation for recording. The fundamental wavelength was used for erasing.

Concentrated colloids of Au@SiO<sub>2</sub> nanoparticles have been developed for application as a contrast agent for X-ray studies of living organisms.

**Keywords:** cluster, nanoparticle, mass spectrum, structure, isomer, ZnO, CdSe, silicon, germanium, quantum chemistry, "magic" cluster, exciton.