ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

ДМИТРУК АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

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

ДИСЕРТАЦІЯ

СТРУКТУРА СУБНАНОМЕТРОВИХ НЕОРГАНІЧНИХ КЛАСТЕРІВ І ЇЇ ПРОЯВ У МАКРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ НАНОСИСТЕМ

01.04.07 — фізика твердого тіла

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____А. М. Дмитрук

Київ — 2018

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.

Дисертаційна робота присвячена вивченню особливостей будови атомарних кластерів неорганічних напівпровідникових матеріалів, встановленню зв'язку між будовою кластерів і структурою макрочастинок відповідних матеріалів, а також дослідженню властивостей нанокомпозитних матеріалів, важливих для сучасної нанофізики та наноінженерії.

Пероксид цинку запропоновано як прекурсор для формування кластерів ZnO методом лазерної абляції. Виявлено переваги прекурсору ZnO₂ над типово використовуваним прекурсором ZnO, та підтверджено це експериментально. Запропонований прекурсор може бути корисним для формування інших наноструктур ZnO. Експериментально виявлено кластери підвищеної стабільності у серіях кластерів ZnO і показано, що добавка алкіламіну до відповідного прекурсору суттєво підвищує поширеність сформованих лазерною абляцією "магічних" кластерів, що дозволило надійно ідентифікувати досі невідомі "магічні" кластерів, що дозволило надійно ідентифікувати досі невідомі "магічни" кластерів, що дозволило каталізатора при утворенні "магічних" кластерів. Можна очікувати, що такий каталізатор допоможе розробити методи утворення цих кластерів у масовій кількості.

Запропоновано серію вкладених оболонок для опису "магічних"кластерів ZnO. Експериментальні результати мас-спектрометрії, а саме "магічні" числа 12, 60 і 168, вкладаються в запропоновану математичну модель кластерів, побудованих як концентричні многогранники Голдберга. Такий ідеальний збіг практично виключає можливість інших структурних мотивів для цих "магічних" кластерів. Оболонки також класифіковано в системі многогранників Конвея.

Передбачено склад і структуру нових, досі не виявлених "магічних" кластерів оксиду цинку (360, 660 і наступних у серії).

Запропоновано критерій, а саме, кореляція поширеності кластерів в масспектрі та їхніх розрахованих енергій зв'язку, для вибору раціонального квантовохімічного методу обчислень. У випадку кластерів $(ZnO)_n$ і $(ZnS)_n$ при n = 12 і 13, показано достовірність результатів напівемпіричних розрахунків методом AM1 як для кластерів оксиду цинку, так і для сульфіду цинку. Методи 6-31G*(3df) HF і 6-31G*(3df) B3LYP також проходять випробування достовірності для випадку ZnO, але ці методи для кластерів ZnS не задовольняють запропонованому критерію. Для обчислювальних досліджень наноструктур сульфіду цинку потрібно використовувати досконаліші методи.

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

Квантово-хімічними обчисленнями з перших принципів підтверджено стабільність запропонованих вкладено-оболонкових кластерів та виявлено деталі їхньої структури: багатооболонкові кластери підлягають деформації Яна-Теллера. Ці кластери пониженої симетрія, зокрема (ZnO)₁₆₈, 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. Таким чином показано перехід від стабільних атомарних кластерів до конкретних наноструктуро, а саме, тетраподів з атомарною точністю.

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

Як позитивно, так і негативно заряджені кремнієві субйодидні кластери, отримані при лазерній абляції порошку тетрайодиду кремнію, були досліджені за

допомогою часопрольотної мас-спектрометрії та було проведено ab initio розрахунки їхніх структур. Утворення кластерів кремнію розглянуто як лазерноіндуковану полімеризацію порошку SiI₄. У спектрах додатно-заряджених кластерів виділено три різні серії залежно від розміру: $Si_n I_{2n+1}^+$ (n = 1-6); $Si_n I_{4n/3+3}^+$ (n = 7-15); $Si_n I_{3n/2,7}^+$ (n = 16-22). Такий розподіл кластерів інтерпретовано в термінах процесів, які, ймовірно, протікають в процесі розширення факелу лазерно-індукованої плазми. Використовуючи розрахунки DFT, у першій серії виявлено: кластери є прямими ланцюгами; прямий ланцюг стабілізується, утворюючи йодний міст при n = 3 або більше; містковий йод розташовується в центрі ланцюга. У другій серії встановлено: такі кластери - це багатоциклічні кільця п'ятикутників; число 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. Навіть серед малих кластерів п'ятикутник є основним структурним елементом, а менше-членні кільця, такі як три-членні та чотири-членні, не виявлено. Шести-членне кремнієве кільце (ненасичене кільце) було виявлено, хоча воно не є поширеним кластером. Структури кремнієвих кластерів, пасивованих йодом, подібні до кластерів з водневою пасивацією. Зроблено висновок, що йод може бути використаний для пасивації кластерів кремнію як альтернатива 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. Показано еволюцію розмірності кластерів в залежності від їхнього розміру: лінійні (1D), кільцеві (2D) і об'ємні (3D) структури. Серед періодичних серій, де склад кластерів та стабільність змінюються поступово, деякі кластери демонструють підвищену стабільність: Ge₂I₃⁺, Ge₉I₉⁺ і Ge₁₀I₉⁺. Квантово-хімічні розрахунки використано для визначення структури кластерів. Обчислено їхні оптичні властивості. Такі кластери можуть бути корисними для утворення великих германієвих наноструктур з атомарною точністю, використовуючи знайдені стійкі германієві кластери

як прекурсори або як будівельні блоки. Показано, що йод можна використовувати для інтактної пасивації поверхонь кластерів германію.

Тонкі плівки SiGeMn були осаджені методом напилення на підкладках кремнію та SiO₂. Встановлено, що кластери Ge субнанометрового розміру однорідно розподіляються в аморфній матриці Si-Mn. Існування таких кластерів виявили за допомогою XRD та TEM. Такі плівки можна розглядати як напівпровідниковий композитний матеріал, що містить субнаномасштабний Ge, при температурах вище 50К. Швидке збільшення електропровідності нижче 30 К може бути розглянуте як своєрідний перехід ізолятор / метал (перехід Мотта). Електричну провідність такої композитної плівки описано стрибковим механізмом. Малі розміри кластерів Ge у зразку та аморфний стан матриці Si-Mn можуть бути відповідальними за високу інтенсивність піка ІЧ поглинання частотою близько 960 см⁻¹ і його ширину.

Дуже стабільні малі наночастинки (НЧ) CdSe були синтезовані у водних розчинах, що містять L-цистеїн (Cys), при кімнатній температурі. Cys-покриті HЧ-CdSe мають дуже гострий екситонний пік на 420 нм. Його дуже мала ширина на половині висоти (18 нм) вказує на дуже високу якість НЧ CdSe. Зміни оптичного поглинання протягом місяця є невеликими, що означає відмінну стабільність НЧ CdSe. Умови синтезу були дуже критичними для досягнення оптичної якості та стабільності НЧ CdSe: тільки ті частинки, що були приготовані в спеціальних умовах ($n_{Se-npekypcopa} / n_{Cd-npekypcopa} = 0,25-0,5$, $n_{Cys} / n_{Cd-npekypcopa} = ~9$, pH = ~12) показали дуже високий і гострий екситонний пік поглинання і відмінну стійкість з часом. За цих умов пік поглинання завжди з'являється майже на одній і тій же довжині хвилі, що вказує на те, що ці НЧ є селективно стабільними й ростуть до певного розміру та певної структури.

Використовуючи цистеїн та його похідні як покривні молекули (ліганди), досліджено вплив фізичної структури та хімічної природи лігандів на селективний ріст і стабілізацію малих HЧ CdSe у водному розчині при кімнатній температурі. Дослідження виявили специфічні ролі для кожної функціональної групи цистеїну і 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, тоді як перші були менш ефективними, ніж другі, для отримання вужчого розподілу НЧ за розмірами. Покривні молекули з відносно великим об'ємом поблизу інтерфейсу ліганд-НЧ призвели до утворення НЧ з поганою коротко- та довго-тривалою стійкістю, тоді як ті, що мають відносно компактну просторову геометрію біля інтерфейсу, призвели до НЧ з принаймні помірною коротко-тривалою стійкістю. Виявлено, що покривні молекули, що мають відносно компактну зовнішню просторову геометрію, призвели до НЧ з відмінною довготривалою стійкістю, тоді як ті, що мають відносно велику зовнішню просторову геометрію, надавали НЧ лише помірну довготривалу стійкість. Результати показали загальні тенденції щодо можливості вибіркового росту стабільних напівпровідникових НЧ певного розміру у водному розчині.

Синтезовані у водній фазі з цистеїном НЧ СdSe ідентифіковано як селективно вирощені (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄ "магічні" кластери. Ці кластери демонструють надзвичайно гострі екситонні піки поглинання та випромінювання завдяки їхньому практично монодисперсному розподілу за розмірами. Їхня рентгенівська дифракційна картина та спектральні особливості комбінаційного розсіяння значно відрізняються від відповідної картини та особливостей для типових кристалічних наночастинок CdSe. Зростання кластерів до "магічного" розміру відбувається повільно, через формування проміжних продуктів різного розміру, які поступово збільшуються. Показано, що синтез у водній фазі може бути успішно застосований для виготовлення високоякісних напівпровідникових наночастинок.

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 в 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.

Наночастинки металів Ag, Au, Pt розмірами 1 - 10 нм були вирощені в двох різних системах: в колоїдному розчині наночастинок кремнію, отриманих з пористого кремнію, і в порах пористого кремнезему. В цих системах виявлено приблизно однакову відновну активність, що, ймовірно, є наслідком великої кривизни поверхні та наявності "обірваних" зв'язків кремнію. Отримані металеві наночастинки досліджено 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.

Прозорий провідний пористий нанокомпозит був виготовлений шляхом осадження окису олова на внутрішній поверхні пор пористої 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 або оксиду індію-олова, використовуючи піролітичне осадження спрею, лазерну абляцію або хімічне осадження пари. Провідність між двома зовнішніми поверхнями нанокомпозитної пластини показана вперше. Площа поверхні отриманого пористого електропровідного скла приблизно в 10000 разів більша, ніж площа поверхні плоскої щільної прозорої провідної плівки. Отримані зразки є напівпрозорими через розсіяння світла. Таке пористе електропровідне скло може забезпечити величезне поле реакції для функціональних матеріалів, які

використовуються у фотоелектричних пристроях, що може підвищити їхню ефективність, зокрема, фотоелектричного перетворення.

Експериментально досліджено газопроникність CO₂, N₂ і Не крізь пористу скляну мембрану з діаметром пор 3,5 нм. Виявлено зміни потоку газу при опроміненні Хе-лампою. Спостережуване явище пояснено фототермічною сорбцією. Проведена чисельна оцінка газопроникності. Експериментальні дані про індуковану газопроникність узгоджуються 3 теоретичною оцінкою. Запропоновано новий метод розділення газів шляхом модуляції в часі температури мембрани, таку температурну модуляцію можна здійснювати зокрема. періодичним нагріванням мембрани оптичним випромінюванням.

Запропоновано застосування ефекту підсилення поля при взаємодії світла з поверхневим плазмоном для оптичного запису. Мідно-кремнеземний нанокомпозит демонструє можливість оптичного запису та стирання при опроміненні, відповідно, другою гармонікою (400 нм) і фундаментальною довжини хвилі (800 нм) фемтосекундного титан-сапфірового лазера.

Приготовано наночастинки Au в кремнеземній оболонці та досліджено їхню морфологію та рентгенівське поглинання. Ці наночастинки типу "ядро-оболонка" дуже стійкі у водних середовищах і придатні для використання в якості рентгенівського контрастного агента в біологічних системах. Знімки, зроблені на трансмісійному електронному мікроскопі, підтвердили, що частинки є добре розділеними одна від одної, мають відносно однорідні форму й розмір у висококонцентрованих колоїдах. Положення піка плазмонного резонансу золота зсувається в червоний бік спектра зі збільшенням товщини оболонки. Рентгенівське поглинання колоїдами наночастинок Au в кремнеземній оболонці є сильнішим, ніж рентгенівським контрастним агентом на основі наночастинок AgI в аналогічних експериментальних умовах.

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

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 is devoted to the investigation of the peculiarities of the structure of atomic clusters of inorganic semiconductor materials, the establishment of a connection between the structure of clusters and the structure of macroparticles of the corresponding materials, as well as the study of the properties of nanocomposite materials important for modern nanophysics and nanoengineering.

Zinc peroxide is proposed as a precursor for the formation of ZnO clusters by laser ablation. The advantages of the ZnO₂ precursor over the typically used ZnO precursor have been identified and confirmed experimentally. The proposed precursor may be useful for the formation of other ZnO nanostructures. Experiments have revealed the clusters of enhanced stability in series of ZnO clusters and it has been shown that the addition of alkylamine to the corresponding precursor significantly increases the prevalence of laser-ablation "magic" clusters that has made it possible to reliably identify yet unknown "magic" ZnO clusters, namely (ZnO)₃₄, (ZnO)₆₀, (ZnO)₇₈ and (ZnO)₁₆₈. It has been suggested that alkylamines play a catalyst role in the formation of "magic" clusters. One can expect that such a catalyst will help to develop methods for the formation of these clusters in mass quantities.

A series of nested shells is proposed to describe the "magic" ZnO clusters. Experimental results of mass spectroscopy, namely magic numbers 12, 60 and 168, exactly fit into the proposed mathematical model of clusters constructed as concentric Goldberg polygons. Such an ideal coincidence virtually eliminates the possibility of other structural motives for these "magic" clusters. The shells are classified in Conway polyhedra notation too. The composition and structure of new, yet unidentified "magic" zinc oxide clusters (360, 660, and next along the series) are foreseen.

A criterion is proposed, namely, the correlation of the abundance of clusters in the mass spectrum and their calculated binding energies, in order to choose a rational quantum-chemical method of computation. For the case of $(ZnO)_n$ and $(ZnS)_n$ clusters for n = 12 and 13, it is proved the reliability of the results of semiempirical calculations by AM1 method for both zinc oxide and zinc sulfide clusters. The 6-31G*(3df) HF and 6-31G*(3df) B3LYP DFT methods also pass the validation test for ZnO case, but these methods for ZnS clusters do not meet the proposed criterion. It is necessary to use more advanced methods for computational studies of zinc sulfide nanostructures.

Distributions of interatomic distances in $(ZnO)_n$, n = 12, 60, 168 clusters of different structure and symmetry, which explain the stability of the clusters and may be useful for the identification of the clusters in experiments, are calculated.

The quantum-chemical calculations from the first principles confirmed the stability of the proposed clusters and revealed the details of their structure: multi-shell clusters subject to Jan-Teller deformation. These clusters of reduced symmetry, in particular (ZnO)₁₆₈, are structurally consistent with the nuclei of known ZnO tetrapods: they have the tetrahedral symmetry of preferred growth directions. Moreover, the arrangement of atoms on their faces is consistent with the structure of the wurtzite crystal, which is a typical structure of the "legs" of the tetrapods. In this way, the transition from stable atomic clusters to specific nanostructures, namely, tetrapods is shown with the atomic precision.

The variety of "magic" clusters, as well as the stability of relatively large $(ZnO)_{60}$ and $(ZnO)_{168}$ clusters, offers opportunities for the practical application of such clusters, in particular where atomic accuracy of composition and structure of nanoobjects is required, for example, in tasks where regular ordering of nanoparticles is necessary.

Both positively and negatively charged silicon subiodide clusters obtained by laser ablation of silicon tetraiodide powder were investigated using time-of-flight mass spectroscopy and *ab initio* calculations were performed for their structures. Formation of silicon clusters is considered as laser-induced polymerization of SiI₄ powder. In the spectra of positively charged clusters three different series are distinguished, depending

on the size: $Si_nI_{2n+1}^+$ (n = 1-6); $Si_nI_{4n/3+3}^+$ (n = 7-15); $Si_nI_{3n/2-7}^+$ (n = 16-22). This distribution of clusters is interpreted in terms of processes that are likely to occur in the process of expanding the plume of laser-induced plasma. Using the DFT calculations, the first series revealed that: the clusters are straight chains; the direct chain is stabilized by forming an iodine bridge at n = 3 or more; the bridge structure is located in the center of the chain. In the second series it is established that: such clusters are multicyclic pentagon rings; the number of pentagons increases at n = 8, 11 and 14 after the first formation of a pentagon at n = 7. In the third series it was found that: the clusters are shells; the cluster at n = 16 consists of eight flat pentagons and one bended hexagon. Even among small clusters, the pentagon is the main structural element, and lessmembered rings, such as three-membered and four-membered, are not detected. A sixmember silicon ring (an unsaturated ring) was detected, although it is not an abundant cluster. Structures of silicon clusters, terminated by iodine, are similar to hydrogen terminated clusters. It is concluded that iodine can be used to terminate silicon clusters as an alternative to hydrogen. Even more, termination by iodine can provide a better modification of the cluster surface than hydrogen termination, which is the result of a difference in the strength of their bonds with silicon.

The laser ablation of crystalline germanium tetraiodide produced the cluster phases of this material. The evolution of the cluster dimension is shown, depending on their size: linear (1D), ring (2D) and bulk (3D) structures. Among the periodic cluster series, where stability of clusters changes gradually, some clusters show enhanced stability: $Ge_2I_3^+$, $Ge_9I_9^+$ and $Ge_{10}I_9^+$. Quantum-chemical calculations are used to determine the structure of the clusters. Their optical properties are calculated. Such clusters can be useful for the formation of larger germanium nanostructures with atomic precision, using found stable germanium clusters as precursors or as building blocks. It is shown that iodine can be used for intact termination of surfaces of germanium clusters.

SiGeMn thin films were deposited on silicon and silica substrates. It was found that cF8 clusters of Ge of a subnanometer size are homogeneously distributed in an amorphous matrix of Si-Mn. The existence of such clusters is observed using XRD and TEM. Such a material can be considered as a semiconducting composite material containing subnanoscale Ge at temperatures above 50 K. A rapid increase in electrical conductivity below 30 K can be considered as a kind of isolator/metal transition (Mott transition). The electrical conductivity of such a composite film is described by the variable range hopping mechanism. The small size of the Ge clusters in the sample and the amorphous state of the Si-Mn matrix may be responsible for the high intensity of the IR absorption peak at a frequency of about 960 cm⁻¹ and its width.

Very stable small nanoparticles (NP) of CdSe were synthesized in aqueous solutions containing L-cysteine (Cys) at room temperature. Cys-coated CdSe NP have a very sharp exciton peak at 420 nm. Its very small width at half height (18 nm) indicates the very high quality of the NP. The changes in optical absorption during the month are small, which means excellent stability of the NP. The synthesis conditions were very critical for achieving the optical quality and stability of the CdSe NP: only those particles prepared in special conditions ($n_{Se precursor} / n_{Cd precursor} = 0.25-0.5$, $n_{Cys} / n_{Cd precursor} = ~ 9$, pH = ~ 12) showed a very high and sharp excitonic absorption peak and excellent stability over time. Under these conditions, the absorption peak always appears at almost the same wavelength, indicating that these CdSe NP are selectively stable and grow to a certain size and structure.

Using the cysteine and its derivatives as coating molecules (ligands), the influence of the physical structure and chemical nature of the ligands on selective growth and the stabilization of small nanoparticles of CdSe in an aqueous solution at room temperature was investigated. Studies have revealed specific roles for each functional group of cysteine and the correlation of the structure and nature of the ligands with size, size restriction, size distribution and stability of NP. For selective growth and stabilization of the NP in the aqueous solution, the coating molecules must have at least one functional group with strong nucleophilicity, as well as another free, charged functional group. Monodentate ligand coating molecules were more effective in limiting the NP to smaller sizes than bidentate ligands, while the former were less effective than

the latter for a narrower distribution of NP by size. Coating molecules with a relatively large volume near the ligand-NP interface led to the formation of NP with poor shortand long-term stability, whereas those with relatively compact spatial geometry near the interface led to NP with at least moderate short-term stability. It has been found that coating molecules having a relatively compact outer spatial geometry have led to NP with excellent long-term stability, whereas those with relatively large outer spatial geometry gave only a moderate long-term stability for the NP. The results clearly showed the general tendency for the selective growth of stable semiconductor NP of a certain size in an aqueous solution.

The synthesized in aqueous phase with cysteine CdSe NP were identified as selectively grown (CdSe)₃₃ and (CdSe)₃₄ "magic" clusters. These clusters exhibit extremely sharp excitonic peaks of absorption and luminescence due to their practically monodispersed size distribution. Their X-ray diffraction pattern and the spectral features of Raman scattering differ significantly from the corresponding picture and features for typical crystalline nanoparticles of CdSe. The growth of clusters to the "magic" size is slow, due to the formation of intermediate products of varying sizes, which gradually increase. It has been shown that the synthesis in the aqueous phase can be successfully applied for the production of high-quality semiconductor nanoparticles.

Atomically precise CdSe nanoplatelets were recognized in the matrix of cadmium octanoate based on characteristic absorption spectra, two components of which correspond to electron transitions from the energy levels of the light and heavy holes of the valence band to the lowest electronic level of the conduction band. The spectra and photoluminescence kinetics confirm the correctness of the nanoplatelet model. Two bands of photoluminescence of localized excitons and two-component kinetics of their damping are explained by localization of excitons on different surfaces of nanoplatelets.

Nanoparticles of Ag, Au, Pt metals in the sizes of 1 - 10 nm were grown in two different systems: in colloidal solution of silicon nanoparticles, obtained from porous silicon, and in pores of porous silica. In these systems, about the same reductive activity was detected, which is probably due to the large curvature of the surface and the

presence of "dangling" bonds of silicon. The obtained metallic nanoparticles were investigated by optical absorption spectroscopy in the spectral range of surface plasmon resonance and by electron microscopy. The particles are well separated from each other, having a spherical shape, a narrow size distribution and a crystalline structure.

The transparent conductive porous nanocomposite was made by depositing tin oxide on the inner surface of the pores of the porous glass plate using the method of chemical vapor deposition. The porous nanocomposite almost keeps its large specific surface area and pore volume after depositing tin oxide. On the outer surface of the nanocomposite, the tin oxide or indium tin oxide film was deposited by spray pyrolysis deposition, laser ablation, or chemical vapor deposition. The conductivity between the two outer surfaces of the nanocomposite plate is shown for the first time. The surface area of the resulting porous conductive glass is approximately 10,000 times larger than the surface area of the flat dense transparent conductive film. The resulting samples are translucent due to light scattering. It is expected that such porous conductive glass will provide a huge reaction field for functional materials used in photovoltaic devices, which can increase their efficiency.

Gas permeability of CO_2 , N_2 and He through a porous glass membrane with a pore diameter of 3.5 nm has been investigated experimentally. Changes in gas flow were detected upon irradiation by Xe-lamp. The observed phenomenon is explained by photothermal sorption. Experimental data of induced gas permeability are consistent with the theoretical estimations. A new gas separation method is proposed using the modulation of the temperature of the membrane over time, in particular, such temperature modulation can be carried out by periodically heating the membrane by optical radiation.

The application of field enhancement effect, which occurs upon the interaction of light with a surface plasmon, is proposed for use in optical recording. The copper-silica nanocomposite demonstrates the possibility of optical recording and erasing under irradiation with a second harmonic (400 nm) and a fundamental wavelength (800 nm) of femtosecond titanium-sapphire laser, respectively.

Gold nanoparticles were prepared with silica shells, and their morphology and Xray absorption were investigated. These "core-shell" nanoparticles are very stable in aqueous media and are suitable for use as an X-ray contrast agent in biological systems. Pictures made on a transmission electron microscope confirmed that the particles are well separated from each other, have a relatively homogeneous form and size in highly concentrated colloids. X-ray absorption by colloids of Au nanoparticles in silica shells is stronger than that of the X-ray contrast agent based of AgI nanoparticles under similar experimental conditions.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в міжнародних 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.
- 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.

- 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.
- A. Dmytruk, I. Dmitruk, A. Kasuya. Zinc peroxide precursor for ZnO clusters. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2009, 40, 265.
- 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, K. 2009, V 5, p.201-206.
- 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.
- O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk. Optical properties of sol-gel fabricated Ni/SiO₂ glass nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids* 2008, 69, 1615.
- O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk. Optical properties of sol–gel fabricated Mn/SiO₂ nanocomposites: Observation of surface plasmon resonance in Mn nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2008, **254**, 2736.
- M. Takahashi, H. Kikuchi, Y. Kawazoe, A. Dmytruk, A. Kasuya, A. Watanabe. Laserinduced polymerization of SiI₄. *Chem. Phys. Lett.* 2007, **450**, 1.
- A. Dmytruk, Y.-S. Park, A. Kasuya, H. Kikuchi, M. Takahashi, Y. Kawazoe, A. Watanabe. Silicon Subiodide Clusters. *J. Nanosci. Nanotech.* 2007, 7, 3788.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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**, S672.
- 25. H. Lin, T. Jin, A. Dmytruk, T. Yazawa. Preparation of Translucent Conductive Porous Nanocomposite. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003, **86**, 1991.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- A. Dmytruk, A. Kasuya, Y.-S. Park. Clusters of silicon and germanium subiodides. *Abstracts of NANOMAT2006*, June 21-23, 2006, Antalya, Turkey, p.226.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- A. Dmytruk, I. Dmitruk, R. Belosludov. On the structure of about one nanometer clusters of A₂B₆ 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.

3MICT

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	28
ВСТУП	30
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ Й АНАЛІЗУ КЛАСТЕРІВ	42
СУБНАНОМЕТРОВОГО ДІАПАЗОНУ	
1.1 Лазерна абляція і мас-спектрометрія	42
1.2 Квантово-хімічні обчислення	45
1.2.1 Грід	49
1.3 Хімічний синтез. Седиментація, гель-електрофорез, ДРС	54
1.4 Спектроскопія поглинання, люмінесценції, КР, ІЧ. Часороздільні	56
методи: кінетика люмінесценції, керрівський затвор, наведене поглинання	
1.5 Структурний аналіз: SEM, TEM, ED, EDX, XRD	57
Висновки розділу 1	59
РОЗДІЛ 2. КЛАСТЕРИ ZnO	60
2.1 Вступ	60
2.2 Пероксид цинку як прекурсор для кластерів ZnO	61
2.3 Деталі експерименту мас-спектрометрії продуктів лазерної абляції	()
пероксиду цинку	62
2.4 Mac-спектри лазерної абляції пероксиду цинку	63
2.5 Підвищення ефективності формування "магічних" кластерів	65
алкіламінами	(0)
2.6 Аналіз мас-спектрів кластерів ZnO	69
2.7 Огляд результатів експериментального й теоретичного пошуку	75
"магічних" кластерів оксиду цинку	
2.8 Вкладено-оболонкова модель "магічних" кластерів	78
2.9 Класифікація оболонок за Голдбергом	80
2.10 Побудова оболонок методом Конвея	80
2.11 Вибір методу обчислень за кореляцією між виміряною поширеністю	82
кластерів і їхньою обчисленою енергією зв'язку	02
2.11.1 Деталі обчислень	83

2.11.2 Оцінка обчислювальних методів	84
2.12 Квантово-хімічні обчислення структури "магічних" кластерів	87
2.13 Ентальпія атомізації	100
2.14 Довжини зв'язків у кластерах	101
2.15 Структура кластера (ZnO) ₃₄	106
2.16 Структура кластера (ZnO)78	109
2.17 Модель зародкоутворення тетраподів ZnO	109
2.18 Кути між "ногами" тетраподів	112
2.19 Інші підтвердження існування "магічних" кластерів ZnO	115
Висновки розділу 2	116
РОЗДІЛ 3. КЛАСТЕРИ Si, Ge	118
3.1 Лазерно-індукована кластеризація тетрайодиду кремнію	118
3.1.1 Мас-спектрометрія кластерів кремнію, пасивованих йодом	119
3.1.2 Результати DFT обчислень	127
3.1.2.1 Схеми й теплоти реакцій полімеризації тетрайодиду кремнію	128
3.1.2.2 Структура кластерів субйодидів кремнію	130
3.2 Кластери германію, пасивовані йодом	135
3.2.1 Мас-спектрометрія продуктів лазерної абляції тетрайодиду германію	136
3.2.2 Розрахунок структурної будови кластерів GeI методами квантової хімії	145
3.3 Германієві кластери в аморфній матриці на основі кремнію	150
3.3.1 Експериментальні деталі виготовлення і вимірювань	152
3.3.2 Структура нанокомпозитів	153
3.3.3 Електропровідність нанокомпозитів	156
3.3.4 ГЧ спектри нанокомпозитів	160
Висновки розділу 3	161
РОЗДІЛ 4. КЛАСТЕРИ CdSe	163
4.1 Виготовлення наночастинок CdSe у водній фазі	163
4.1.1 Деталі хімічного синтезу	165
4.1.2 Вплив кількості молекул стабілізатора	166
4.1.3 Вплив молярного співвідношення прекурсорів Se/Cd	167
4.1.4 Довгострокова стійкість НЧ CdSe	170

4.2 Селективний за розміром ріст і стабілізація малих наночастинок CdSe	170
у водному розчині	1/2
4.2.1 Молекула цистеїну та її похідні	174
4.2.2 Методики синтезу та аналізу	175
4.2.2.1 Хімічні реактиви	175
4.2.2.2 Синтез розчину Se-прекурсора	175
4.2.2.3 Синтез CdSe HЧ	176
4.2.2.4 Характеризація	176
4.2.3 Ріст і стабілізація CdSe HЧ, покритих цистеїном	177
4.2.4 Ролі кожної функціональної групи та інтерфейсна структура	101
цистеїну	184
4.2.5 Вплив фізичної структури та хімічної природи покривних молекул	188
4.3 Наночастинки CdSe з чітко визначеною кількістю складових атомів,	196
синтезовані у водній фазі	
4.3.1 Особливості синтезу	200
4.3.2 Експериментальні методики	200
4.3.3 Ріст і стабілізація	202
4.3.4 Оптичні властивості	206
4.3.5 Хімічна структура	209
4.3.6 XRD з періодичних масивів	211
4.3.7 Спектр комбінаційного розсіяння	212
4.3.8 Морфологія	214
4.3.9 Фізична та хімічна структура	215
4.3.10 Кінетика наведеного просвітлення	216
Висновки розділу 4	219
РОЗДІЛ 5. НАНОПЛАСТИНКИ CdSe	221
5.1 Оцінка товщини нанопластинок CdSe як одномірних квантових ям	225
5.2 Спектри оптичного поглинання, фотолюмінесценції, збудження	225
фотолюмінесценції нанопластинок CdSe	223
5.3 Кінетика наведеного просвітлення в фемто- пікосекундному часовому	000
діапазоні	233
Висновки розділу 5	237

РОЗДІЛ 6. ПРАКТИЧНІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОСТРУКТУР	238	
6.1 Наночастинки, вирощені відновленням металу в колоїдному розчині	120	
наночастинок кремнію та в пористому кремнеземі	238	
6.1.1 Способи виготовлення наночастинок	239	
6.1.2 Характеризація наночастинок	240	
6.2 Виготовлення прозорого провідного пористого нанокомпозиту	246	
6.2.1 Нанесення провідної плівки в порах пористого скла методом CVD	247	
6.2.2 Порівняння методів нанесення зовнішньої провідної плівки	253	
6.2.3 Нанесення та властивості провідної плівки ІТО в нанопористому	258	
склії $6.2.3.1$ ITO@ПС нанокомпозит при ракулумуванні одного боку ПС50	261	
6.2.3.2 Плівка ITO, виготовлена на ПС50 при атмосферному тиску	201	
6 3 Фототерміцна сорбнія газів в пористому склі	260	
631 Експериментальна схема вимірювання газопроникності	260	
6.3.2 Результати вимірювання газопроникності	20)	
633 Оцінка типу газопропускання крізь пористе скло	271	
634 Молецювання потоку газу через ПС мембрану	273	
6 4 Оптичний запис у мілно-кремнеземному нанокомпозиті	279	
6 5 Рентгенівське поглинання наночастинок золота в кремнеземній	21)	
оболониі	285	
6.5.1 Приготування колоїдів золотих наночастинок в оболонці	286	
кремнезему	200	
6.5.2 Характеризація колоїдів Au@SiO2	287	
Висновки розділу 6	295	
ВИСНОВКИ	297	
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	300	
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА	227	
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ	33/	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

НЧ — наночастинка

МК — "магічний" кластер

ТЕМ — трансмісійна електронна мікроскопія

HRTEM — ТЕМ з високою роздільною здатністю

SAED — електронна дифракційна картина з вибраної області

СЕМ — сканувальна електронна мікроскопія

АСМ — атомно-силова мікроскопія

EDX — енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

XRD — дифракція рентгенівських променів

XAFS — тонка структура рентгенівського поглинання

ДРС — динамічне розсіяння світла

ПК — персональний комп'ютер

УНГ — Український національний грід

ВО — віртуальна організація

DFT — теорії функціоналу густини

НF — метод Хартрі-Фока

AM1 — напівемпіричний метод Austin Model 1

B3LYP — трипараметрична функція гібридного обміну Becke, що зв'язується з

нелокальним кореляційним функціоналом Lee-Yang-Parr

MP2 — енергетичні поправки Meller-Plesset другого порядку

RMSD — значення середньо-квадратичного зміщення

PES — поверхня потенціальної енергії

МО — молекулярна орбіталь

НОМО – найвища зайнята молекулярна орбіталь

LUMO – найнижча вільна молекулярна орбіталь

ЕА — ентальпія атомізації

GFA — склоутворювальна здатність

- УФ ультрафіолетовий
- IЧ інфрачервоний
- КР комбінаційне розсіяння
- ФЛ фотолюмінесценція
- ЗФЛ збудження фотолюмінесценції
- IC інтегрувальна сфера
- Cys L-цистеїн
- DA дециламін
- ODA октадециламін
- DDA додециламін
- ТОР три-н-октилфосфін
- ТОРО три-н-октилфосфіноксид
- SDS додецил сульфат натрію
- S-EthylCys S-етил-L-цистеїн
- HomoCys DL-гомоцистеїн
- CysME гідрохлорид метилового естеру L-цистеїну
- CysEE гідрохлорид етилового естеру L-цистеїну
- N-ACys N-ацетил-L-цистеїн
- ТЕОЅ тетраетил ортосилікат
- LH легка дірка
- НН важка дірка
- FWHМ ширина на половині висоти
- CVD хімічне осадження пари
- MOCVD хімічне осадження пари метало-органіки
- ППП прозора провідна плівка
- LA лазерна абляція
- ITO оксид індію-олова
- ПС пористе скло
- КТ комп'ютерна томографія

ВСТУП

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 ангстрем до одиниць нанометрів, що відповідає кількості від одиниць до декількох десятків чи сотень атомів.

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 [4-6].

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 1 нм) усувають обмеження трансляційної симетрії, які є визначальними 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 ϵ , безперечно, вуглецевий фулерен С₆₀, 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 [7-11]. Для сполук групи A_2B_6 (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)₃₃ і (CdSe)₃₄ були синтезовані в масовій кількості в колоїдних органічних розчинах [12]. Крім цих і ще декількох прикладів, 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 [1, 3, 12] та (б) квантово-хімічні обчислення можливих стійких кластерних структур та їхніх властивостей [13-16]. 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 за допомогою методу лазерної абляції [1, 3, 12, 17, 18], 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 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 [19] і роботи щодо еволюції кластерів у наночастинки оксиду цинку [14, 15, 20, 21]. Попри значний прогрес у цьому напрямку [22], 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 роботі приділено увагу як особливостям експериментальних методів дослідження (суб)нанометрових кластерів, так і вибору чисельних методів. Як результат досліджено переходи від атомарних кластерних структур до (нано)кристалічних для актуальних для електроніки неорганічних матеріалів: 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: MoSe₂, WS₂, тощо, які є об'єктами інтенсивних досліджень в останні роки. В дисертації досліджено базові оптичні властивості нанопластинок CdSe, що мають зліченну кількість 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 структур прокладають шлях до подальшої мініатюризації електронних 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" (№ держ. реєстрації 0107U008452, 2007-2009 роки), "Дослідження швидкоплинних процесів при взаємодії лазерного випромінювання з речовиною" (№ держ. реєстрації 0108U000087, 2008-2012 роки), "Фемтооптика наночастинок шляхетних металів, напівпровідників та фулеренвмісних органічних сполук" (№ держ. реєстрації 0110U004586, 2010-2014 роки), "Електронні, оптичні, нелінійно-оптичні і магнітні властивості актуальних матеріалів електронної техніки та процеси взаємодії з ними лазерного

випромінювання" (№ держ. реєстрації 0107U002664, 2006-2011 роки), "Оптичні, електрофізичні, магнітотранспортні властивості атомно-молекулярних систем та твердотільних об'єктів з різним типом провідності та структурної організації" (№ держ. реєстрації 0112U001716, 2012-2016 роки), "Нестаціонарні розмірнозалежні оптичні властивості наноструктур" (№ держ. реєстрації 0113U001667, 2013-2017 роки), "Розвиток методичної бази та дослідження швидкоплинних процесів в наноструктурованих матеріалах для швидкодіючої оптоелектроніки" (№ держ. реєстрації 0115U004250, 2015-2019 роки), "Фемтооптика наночасток благородних металів" (№ держ. реєстрації 0109U004817, 2009-2010 роки), "Програмноапаратний комплекс для моделювання та аналізу природних та штучних наносистем у грід-середовищі" (№ держ. 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.

Реалізація поставленої мети передбачала вирішення таких наукових завдань:

- зареєструвати й проаналізувати мас-спектри неорганічних кластерів сполук A₂B₆, A₄B₇;
- 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.

Допоміжні:

- 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 нанокомпозитних 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)_n 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)_n 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)_n, n = 12m², m = 1, 2, 3, ..., яка описує виявлені в мас-спектрах "магічні" кластери (ZnO)₆₀ і (ZnO)₁₆₈ з атомарною точністю й передбачає склад і структуру нових, досі не виявлених "магічних" кластерів оксиду цинку: (ZnO)₃₆₀, (ZnO)₆₆₀, Оболонки класифіковано в системах позначень Голдберга і Конвея.
- 5. Квантово-хімічними обчисленнями виявлено зниження симетрії вкладенооболонкових кластерів ZnO, що пояснено ефектом Яна-Теллера.
- 6. Обчислено розподіли міжатомних відстаней в кластерах (ZnO)_n, 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_nI_m та Ge_nI_m 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
 $n \geq 16$ для Si, але при $n \geq 9$ для Ge.

- Квантово-хімічними обчисленнями встановлено структури найстабільніших ізомерів кластерів Ge_nI_m, n = 1-10, зокрема, виявлених кластерів підвищеної стабільності Ge₉I₉⁺, Ge₁₀I₉⁺.
- 10. Виявлено ефект фототермічної сорбції газів у пористому 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)₃₃ і (CdSe)₃₄.
- 12. Встановлено роль функціональних груп молекули цистеїну у формуванні й стабілізації "магічних" кластерів CdSe: група -SH координує йони Cd²⁺ на початковому етапі синтезу і разом з групою -NH₂ 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:

1. Запропоновано й використано пероксид цинку як прекурсор для отримання кластерів оксиду цинку, що дозволило виміряти мас-спектри кластерів (ZnO)_n

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 IЧ поглинання і комбінаційного розсіяння, обчислені для кластерів Ge_nI_m, 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)_{33,34} у водному розчині з природним сурфактантом (амінокислота цистеїн) значно розширює сферу можливих застосувань таких кластерів, зокрема, в біології та медицині.
- Прозорий провідний пористий нанокомпозит SnO₂@SiO₂, виготовлений методом хімічного осадження пари, є перспективним для застосування в фотоелектрохімії та фотоелектричних пристроях.
- Запропоновано використання ефекту фототермічної сорбції газів в нанопористому склі для розділення газових сумішей періодичною зміною температури мембрани.
- Ефект підсилення локального поля плазмонними наночастинками використаний для оптичного запису в нанокомпозиті Cu@SiO₂ другою гармонікою та стирання основною довжиною хвилі випромінювання фемтосекундного Ti:Sa лазера.
- 10. Показано можливість застосування колоїдів наночастинок Au@SiO₂ 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, оптичних вимірювань, електронно-мікроскопічних досліджень. Решта досліджень виконана у співпраці зі співавторами робіт. Статті [3, 4] зі списку опублікованих праць, наведеному в анотації, — без співавторів. Статті [1, 10, 11, 12, 18, 26] — повністю написані автором дисертації, в статтях [2, 5, 7, 9, 13, 16] — значна частина тексту, а в решті — деякі частини. В роботі [1] здобувач виконав всі експериментальні мас-спектрометричні дослідження, математичне і комп'ютерне моделювання кластерів, квантово-хімічні обчислення; йому належать ідеї вкладено-оболонкової моделі магічних кластерів, їхньої деформації як прояву ефекту Яна-Теллера, моделі зародкоутворення тетраподів. В роботі [2] здобувач брав участь в експериментальній реалізації методики керівського затвора і теоретичному її обгрунтуванні. 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 металевих наночастинок, використана в докторській дисертації Єщенка Олега Анатолійовича "Оптична спектроскопія електронних збуджень в метал-діелектричних та напівпровідникових наноструктурах" (Київ, 2011 р.) У всіх роботах автор брав участь в постановці задач, експерименті, 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: structure-properties-technology" (NANSYS-2007), 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.

РОЗДІЛ 1. МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ Й АНАЛІЗУ КЛАСТЕРІВ СУБНАНОМЕТРОВОГО ДІАПАЗОНУ

1.1 Лазерна абляція і мас-спектрометрія

Формування кластерів може бути здійснене двома концептуально різними шляхами: "зверху-вниз" та "знизу-догори". Прикладами першого шляху є механічне подрібнення та (електро)хімічне травлення. Методи синтезу, наприклад, методи "мокрої" хімії (wet chemistry), метод хімічного осадження пари (CVD), метод синтезу з газової фази, використовують другий шлях. Метод лазерної абляції для формування кластерів базується на обох цих підходах. Коротко, суть методу може бути описана наступним чином. Спочатку, під дією потужного лазерного імпульсу матеріал об'ємного прекурсора розкладається у факел абляції, що складається з іонів, атомів, молекул і, можливо, малих часточок об'ємного матеріалу. Це перша, "зверху-вниз" частина методу. На наступному етапі кластери ростуть у згасаючому факелі — це типовий процес "знизу-догори". Такий двоступінчастий метод формування кластерів надає широку варіативність умов приготування, що виражається в дуже широкому розподілі сформованих кластерів за складом, розміром і структурою. Таке розмаїття отримуваних кластерів є дуже корисним при пошуку нових структур матеріалів.

Враховуючи вищеописану модель формування кластерів, можна встановити наступні вимоги до прекурсору для лазерної абляції: прекурсор повинен поглинати лазерне випромінювання і легко розпадатись на молекули (атоми, йони). Крім того, для отримання стехіометричного складу кластерів більш летюча компонента повинна переважати за кількістю менш летючу. Конкретні сполуки, використані в ролі прекурсорів для отримання кластерів оксиду цинку, селеніду кадмію, субйодидів кремнію та германію описані далі у відповідних розділах дисертації.

Кластери, сформовані методом лазерної абляції прекурсору у вакуумі, можуть бути осаджені на якусь підкладку для подальшого дослідження, однак,

тоді вони можуть агрегувати або трансформуватись при взаємодії з підкладкою. Інакше, кластери можуть бути досліджені на місці (тобто, у вакуумованій камері), що дозволяє отримати інформацію про них у початковому стані. Кластери, заряджені в процесі утворення і прискорені прикладеним потенціалом U, можуть бути розділені за часом їхнього прольоту через прольотну вакуумовану трубу довжиною d до детектора. Цей час t визначається відношенням маси кластера m до заряду Z:

$$t = \frac{d}{\sqrt{2U}} \sqrt{\frac{m}{Z}} \quad . \tag{1.1}$$

Формулу (1.1) легко отримати з огляду, що потенціальна енергія зарядженого кластера в електричному полі

$$E_n = ZU \tag{1.2}$$

повністю переходить в його кінетичну енергію

$$E_{\kappa} = \frac{mv^2}{2} = \frac{m(\frac{d}{t})^2}{2} \quad . \tag{1.3}$$

Оцінка часу прольоту кластерів за формулою (1.1) для типових експериментальних значень (d = 1 м, U = 19 кВ, Z = 1 електрон = $1,6\cdot10^{-19}$ Кл, m = $1 \div 10000$ атомних одиниць маси (а.о.м.), 1 а.о.м. = $1.66\cdot10^{-27}$ кг) показує час прольоту t = 500 нс ÷ 50 мкс, що значно більше за тривалість лазерного імпульсу абляції (типово, використовують азотний лазер з тривалістю імпульсів 4 нс). Таким чином, лазерну абляцію можна вважати миттєвим процесом у порівнянні з часом прольоту кластерів. Можна реєструвати сигнал від одного атома до кластерів з тисяч атомів з атомарною точністю. Навіть більше, швидка електроніка забезпечує роздільну здатність кращу за 1 а.о.м., що дозволяє впевнено розрізняти ізотопи, а ізотопний розподіл допомагає ідентифікувати хімічні елементи, як "відбиток пальця".

Інтенсивність детектованого сигналу показує поширеність (abundance) відповідних кластерів. Поширеність визначається кількістю сформованих кластерів, яка, по суті, відображає ймовірність утворення кластерів, та їхньою стабільністю, оскільки кластери можуть розпадатись на фрагменти під час прольоту. Ймовірність утворення кластера певної маси швидко зменшується зі зростанням кількості атомів, з яких він складається, а отже його маси (якщо ми нехтуємо утворенням кластерів з часток об'ємного матеріалу, що утворились при абляції).

На Рис. 1.1 показано схему типового часопрольотного мас-спектрометра. Всі мас-спектри в даній роботі отримано за допомогою мас-спектрометр Bruker Reflex III-Т (Тохоку університет, Сендай, Японія).



Рис. 1.1. Схема часопрольотного мас-спектрометра (TOF MS) з лазерною десорбцією/іонізацією матеріалу зразка.

Режим відбивання дозволяє підвищити роздільну здатність у порівнянні з лінійним режимом вимірювання завдяки компенсації різниці початкових швидкостей кластерів (яка виникає при абляції) при їх відбиванні в електричному дзеркалі ("відбивачі"). Реальна роздільна здатність в лінійному режимі є близькою або дещо гіршою за 1 а.о.м., а в режимі відбивання — ~0.1 а.о.м. Проте, режим відбивання накладає обмеження на діапазон вимірюваних мас — в цьому режимі можна отримувати мас-спектри до ~20000 а.о.м., при тому, що лінійний режим

кластерів в даній роботі, переважно, був використаний режим відбивання. Лінійний режим використовують для досліджень великих (біологічних) молекул. Перед кожним циклом вимірювань мас-спектрометр калібрували за допомогою набору зразків стандартних мас.

Детальні описи методики лазерної абляції та мас-спектрометрії для кожного конкретного дослідного матеріалу подано в наступних розділах дисертації.

1.2 Квантово-хімічні обчислення

Квантово-хімічні обчислення є потужним інструментом сучасних досліджень нанорозмірних систем, зокрема, вони дозволяють встановити ймовірні структури кластерів, знаючи їхній елементний склад, обчислити їхні властивості [23*, 24*, 25*].

В даній дисертаційній роботі методи квантової хімії використано як інструмент, вони не є предметом дослідження чи вдосконалення. Тому, фізичні основи квантової хімії й використаних методів тут не описані — їх можна знайти у відповідних підручниках. Беззаперечним є швидкий розвиток квантової хімії в останні десятиліття [22]: розробка нових методів, базисних наборів, функціоналів, поправок, тощо. Застосування нових методик дозволяє отримати кращу відповідність ніж "класичні" розрахунків експериментальним даним. методи/базиси/функціонали, але, як правило, нові методики випробувані й перевірені на порівняно невеликій кількості дослідних об'єктів/матеріалів. В даній роботі переважно використано давно усталені методи Хартрі-Фока (HF) і теорія функціонала густини (DFT) з базисним набором 6-31G і функціоналом B3LYP, а також швидкий напівемпіричний метод Austin Model 1 (AM1) для попередньої оптимізації систем. Ці методики реалізовані в більшості програмних пакетів квантової хімії. Завдяки цьому результати поданих в даній роботі обчислень можуть бути повторені, перевірені, розвинуті іншими дослідниками на інших програмних і апаратних обчислювальних платформах. Для порівняння деякі обчислення виконано також іншими методами, про що окремо повідомляється.

Для проведення квантово-хімічних обчислень структур кластерів було обрано програмний пакет Firefly [26] через економне використання ним комп'ютерних ресурсів (оперативної та дискової пам'яті), а також його високу швидкодію в актуальних задачах оптимізації геометрії у порівнянні з іншими популярними безкоштовними програмними пакетами GAMESS [27] і ORCA [28], що було перевірено пробними обчисленнями простих задач на персональному комп'ютері. Додатковим фактором на користь Firefly при виборі програмного пакету була його висока ефективність при розпаралелюванні обчислень, перевірена виконанням тестового завдання на обчислювальному кластері (Рис. 1.2): видно незначне відхилення від лінійної залежності від 5 до 20 потоків. Як правило, обчислення, викладені в даній роботі, виконувались на 8-32 ядрах. Для обчислень великих кластерів, зокрема, (ZnO)₁₆₈ обмеженням, як правило, була не кількість доступних обчислювальних ядер, а кількість доступної оперативної пам'яті на ноді (вузлі) обчислювального кластера.



Рис. 1.2. Ефективність квантово-хімічних обчислень Firefly (оптимізація геометрії кластера ZnO) при розпаралелюванні задачі на 5, 10, 20 потоків.

Оптимізація геометрії та аналіз коливальних спектрів кластерів були виконані на обчислювальному кластері Інституту фізики НАН України (104 обчислювальні процесорні ядра; від 0,5 ГБайта до 4 ГБайт оперативної пам'яті на 1 обчислювальне ядро, залежно від ноди). Було використано наступні методи та базисні набори, реалізовані в програмі Firefly: напівемпіричний метод Austin Model 1 (AM1) [29]; базиси 6-31G для атомів Оксигену [30] та Цинку [31]; обмежений метод Хартрі-Фока [32]; теорія функціонала густини, а саме, трипараметрична функція гібридного обміну Becke [33], що зв'язується з функціоналом Lee-Yang-Parr нелокальним кореляційним [34] (B3LYP): енергетичні поправки Meller-Plesset другого порядку (MP2) [35]; базисний набір 3-21G для Оксигену: [36]; базисний набір 3-21G для Цинку: [37]; поляризаційні експоненти для базисного набору 3-21G: [38]; мультиполяризаційні й f функції: [39]. Базисні набори для обчислень кластерів субйодидів германію були завантажені з [40].

Типова схема обчислень кластерів, яка застосовувалась в даній роботі, описана нижче. Така схема була використана для досліджень кластерів оксиду цинку (Розділ 2) і субйодидів германію (Розділ 3).

- 1. Атомарний склад кластера взято з мас-спектрів.
- Конструювання ізомерів інтуїтивно і програмно (методом Монте-Карло).
 Кілька тисяч ізомерів побудовано для кожного кластера.
- Квантово-хімічні обчислення виконано для кожного згенерованого ізомера в напівемпіричному наближенні АМ1 — це швидка оцінка стабільності ізомерів. Відбір декількох десятків "кращих" (нижчих за енергією) ізомерів.
- 4. Оптимізація геометрії відібраних ізомерів з перших принципів (HF, DFT). Визначення найстабільнішої структури за мінімумом повної енергії.
- Обчислення коливальних спектрів (ІЧ, КР) для "найкращого" ізомера.
 Обчислення міжатомних відстаней, кутів, тощо. Порівняння з табличними й експериментальними даними.

Загальна схема досліджень проілюстрована на Рис. 1.3. Вертикальними двонапрямними стрілками показано точки звірки результатів обчислень з наявними й можливими майбутніми експериментальними даними. Зокрема, такі порівняння наведено в частинах 2.11, 2.14, 2.18, 3.2.2 даної роботи.



Рис. 1.3. Методична схема досліджень кластерів.

Квантово-хімічні обчислення кластерів, що складаються з десятків атомів, особливо розрахунки з перших принципів потребують значних обчислювальних ресурсів. Приблизна оцінка загального затраченого процесорного часу на всі обчислення, результати яких викладено в цій дисертаційній роботі, показує, що така робота зайняла б принаймні 25 років безперервних обчислень на типовому персональному комп'ютері (2 обчислювальні ядра процесора, 2 ГГц тактова частота).

1.2.1 Грід

Як вказано вище, більшість обчислень в даній роботі було виконано на обчислювальному кластері Інституту фізики. Проте, ресурси обчислювального кластера є обмеженими, а деякі питання вимагають проведення більш масштабних обчислень. Для розв'язання таких задач можна об'єднати ресурси декількох обчислювальних кластерів. Таке завдання вирішує Український національний грід (УНГ) [41] — це обчислювальні кластери інститутів НАН України і декількох університетів, об'єднані через мережу Internet спеціальним програмним забезпеченням (middleware) для виконання розподілених обчислень і збереження інформації. УНГ входить до складу європейської грід-мережі NorduGrid, яка об'єднує ресурси, переважно, північноєвропейських країн. Обчислювальні ресурси УНГ і NorduGrid складають ~4000 СРU і ~600000 СРU [42], відповідно. В даній роботі для частини обчислень, а саме, для оптимізації геометрії кластерів субйодидів германію з перших принципів, було використано ресурси УНГ. Далі коротко описано практику проведення квантово-хімічних обчислень в гріді.

Першою необхідною умовою роботи в гріді є отримання сертифіката користувача гріду в українському центрі сертифікації. Слід зазначити необхідність використання операційної системи Linux та наявності базових навичок роботи в ній навіть для виконання цього першого кроку до використання гріду.

Наступною умовою для здійснення обчислень в УНГ є вимога створення нової віртуальної організації (ВО) або вступу до однієї з вже наявних ВО. Останній підхід був обраний як такий, що вимагав менших затрат часу. Серед наявних ВО було обрано ВО compuchemgridua, як таку що проводить дослідження в області квантової хімії, тобто є близькою до завдань даної роботи. Вступ до ВО compuchemgridua забезпечив авторизацію на кластерах ILTPE Cluster, ISMA Cluster, IMBG ARC та KNU ARC, однак, запуск задач виявився можливим лише на перших двох із них.

На Рис. 1.4 наведено приклад успішної генерації проксі-сертифікату (команда grid-proxy-init), визначення доступних ресурсів (./ngtest -R), запуску

стандартного тестового завдання (./ngtest -J 2), успішної постановки завдання на обчислення на обчислювальному кластері ILTPE (gsiftp://cluster.ilt.kharkov.ua:2811/jobs/1690413234647111892999905), перевірки статусу обробки завдання (./ngstat), успішного його виконання (Status: FINISHED; Exit Code: 0), візуалізації результату (./ngcat -> "hello, grid") та успішного завантаження результатів обчислення на локальний комп'ютер (./ngget -> successfully downloaded).

a@A-Asus-U: ~/nordugrid-arc-standalone-11.05-2/bin 📰 en 🖂 🖎 (9%) 🤶 🜒 23:09 🗜 A 🔱 a@A-Asus-U:~\$ grid-proxy-init Your identity: /DC=org/DC=ugrid/0=people/0=UGRID/CN=Andriy Dmytruk Enter GRID pass phrase for this identity: Creating proxy Done Your proxy is valid until: Sat Dec 10 11:00:25 2011 a@A-Asus-U:~\$ mc a@A-Asus-U:~/nordugrid-arc-standalone-11.05-2/bin\$./ngtest -R Resource authorizations: Certificate-subjectname: /DC=org/DC=ugrid/0=people/0=UGRID/CN=Andriy Dmytruk Retrieving information... You are authorized at the following clusters: arc.imbg.org.ua arc.univ.kiev.ua cluster.ilt.kharkov.ua grid.isma.kharkov.ua You are authorized at the following storage-elements: a@A-Asus-U:~/nordugrid-arc-standalone-11.05-2/bin\$./ngtest -J 2 Submitting test-job 2: &("executable" = "/bin/echo")("arguments" = "hello, grid")("jobname" = "ARC testjob 2")("stdout" = "stdout")("cputime" = "5") Client middleware: nordugrid-arc-1.0.0, globus-5.0.3 Job submitted with jobid: gsiftp://cluster.ilt.kharkov.ua:2811/jobs/1690413234647111892999905 Cluster: cluster.ilt.kharkov.ua; middleware: nordugrid-arc-0.6.5, globus-4.0.8-0.12.fc5ng a@A-Asus-U:~/nordugrid-arc-standalone-11.05-2/bin\$./ngstat gsiftp://cluster.ilt.kharkov.ua:2811/jobs/16904132346 47111892999905 Job gsiftp://cluster.ilt.kharkov.ua:2811/jobs/1690413234647111892999905 Job Name: ARC testjob 2 Status: FINISHED Exit Code: 0 a@A-Asus-U:~/nordugrid-arc-standalone-11.05-2/bin\$./ngcat gsiftp://cluster.ilt.kharkov.ua:2811/jobs/169041323464 7111892999905 hello, grid a@A-Asus-U:~/nordugrid-arc-standalone-11.05-2/bin\$./ngget gsiftp://cluster.ilt.kharkov.ua:2811/jobs/169041323464 7111892999905 Results stored at /home/a/nordugrid-arc-standalone-11.05-2/bin/1690413234647111892999905 Jobs processed: 1, successfuly downloaded: 1 a@A-Asus-U:~/nordugrid-arc-standalone-11.05-2/bin\$



Нижче наведено приклад завдання, написаного мовою XRSL, оптимізації геометрії кластера за допомогою програмного пакету Firefly (fftest34.xrsl) в УНГ. Такі завдання успішно виконувались на кластерах ILTPE та ISMA (Фізикотехнічний інститут низьких температур імені Б. І. Вєркіна НАН України та Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, відповідно, обидва розташовані в м. Харків). Текст файлу завдання fftest34.xrsl наступний:

```
&
```

```
(executable="firefly2")
(inputFiles=
(firefly2 file:///home/a/ff71g/firefly2)
(fastdiag.ex file:///home/a/ff71g/fastdiag.ex)
(p4stuff.ex file:///home/a/ff71g/p4stuff.ex)
(pcgp2p.ex file:///home/a/ff71g/pcgp2p.ex)
(z2.inp file:///home/a/ff71g/z2.inp)
)
(outputFiles=("z2.inp" "")("z2.out" ""))
(* memory="200" *)
(cputime=5)
(* disk=1000 *)
(* notify="e admytruk@iop.kiev.ua" *)
(arguments="-r" "-i" "z2.inp" "-o" "z2.out" "-nompi")
(* stdout="fftest3.out" *)
(* stderr="fftest3.err" *)
(gmlog="gridlog")
(jobname="fftest3")
(* middleware>="nordugrid-arc-0.3.24" *)
```

Як видно з приведеного вище тексту опису завдання, ця задача обчислювалась в однопроцесорному режимі (параметр count не визначений явно, а тому за замовчуванням прирівняний до 1). Такий режим обчислень може бути корисним для вирішення задач оптимізації геометрії малих кластерів (приблизно до десяти атомів), але великої кількості можливих ізомерів. Варто зазначити, що в такому режимі час виконання обчислень визначається виключно параметрами процесора на стороні виконання завдання, тому проведення таких розрахунків у грід-середовищі є ефективним.

Окремий інтерес представляє можливість виконання паралельних обчислень в грід-середовищі, що необхідно при дослідженні більших кластерів (10-1000 атомів). Але для цього виникло декілька перепон. По перше, необхідно було узгоджувати встановлені на кластерах УНГ середовища для паралельних обчислень (OpenMPI, IntelMPI, ...) з відповідно скомпільованою версією програмного пакету Firefly. По друге, версія 7.1.G цього пакету накладала ліміт на максимально допустиму кількість базисних функцій (4095), що, наприклад, для кластерів ZnO обмежувало максимальний розміри кластера на 200 атомах. Це обмеження було зняте у версії 8, проте, залишилось фундаментальне обмеження пакету Firefly, як 32-бітної програми, на максимальний процес. Це, напевно, є найсуттєвішим недоліком програмного пакету Firefly на сьогодні.

Оптимізації геометрії кластерів і розрахунок їхніх коливальних спектрів (ІЧ і КР) було виконано в УНГ на обчислювальному кластері grid.isma.kharkov.ua (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Харків). Одночасно виконувалось до 9 задач, кожна з яких використовувала до 8 процесорів. Тривалість обчислення кожної такої задачі була близько 1 доби.

Для виконання паралельного (на 8 потоків) обчислення в гріді скрипт завдання було модифіковано:

```
&
```

(executable="ff8_1.sh")

```
(executables="firefly8")
```

(count="8")

```
(inputFiles=
```

(firefly8 file:///home/a/FF8/intel/firefly8)

(fastdiag.ex file:///home/a/FF8/intel/fastdiag.ex)

(p4stuff.ex file:///home/a/FF8/intel/p4stuff.ex)

(pcgp2p.ex file:///home/a/FF8/intel/pcgp2p.ex)

(ffp2p.ex file:///home/a/FF8/intel/ffp2p.ex)

(dftd.ex file:///home/a/FF8/intel/dftd.ex)

(x1038.inp file:///home/a/FF8/x1038.inp)

```
)
```

```
(outputFiles=("x1038.out" ""))
```

```
(cputime=10000)
```

```
(notify="e admytruk@iop.kiev.ua")
```

```
(stdout="stdout1.out")
```

```
(stderr="stderr1.err")
```

```
(gmlog="gridlog1")
```

```
(jobname="x1038")
```

Файл ff8_1.sh містив наступний текст:

#!/bin/bash

```
source /SOFTWARE/bin/pbs_run_envi.sh
```

source /SOFTWARE/intel/impi/bin/mpivars.sh

cd \$PBS_O_WORKDIR

```
mpirun -r ssh -envall -n `cat $PBS_NODEFILE|wc -l` $PBS_O_WORKDIR/firefly8 -
legacy -i $PBS_O_WORKDIR/x1038.inp -r -f -ex $PBS_O_WORKDIR -b
$PBS_O_WORKDIR -t $PBS_O_WORKDIR/RUN -o
$PBS_O_WORKDIR/x1038.out
```

Отриманий при виконанні даної роботи досвід обчислень в УНГ дозволяє сформулювати наступні висновки.

- Грід-обчислення квантово-хімічних задач можуть бути успішно виконані в УНГ.
- 2. Використання програмного пакету Firefly дозволяє проводити такі обчислення без попереднього встановлення цього пакету на тих кластерах, де буде виконуватись обчислення. Для цього програму Firefly треба пересилати на обчислювальний кластер разом з кожним обчислювальним завданням. Оскільки така пересилка займає деякий час (реально, до декількох хвилин), то такого роду обчислення є сенс проводити лише для задач, які вимагають тривалого обчислення суттєво більшого по часу, ніж час пересилки, щоб "накладні витрати" пересилки не були суттєвими.
- 3. Для виконання багатопотокових ("паралельних") розрахунків треба узгоджувати версію Firefly зі встановленим на кластерах середовищем для паралельних обчислень (MPI), причому, Firefly версії 8 вимагає 32-бітну версію відповідних бібліотек, що часто є проблемою.

1.3 Хімічний синтез. Седиментація, гель-електрофорез, ДРС

Повертаючись до експериментальних методів розглянемо коротко деякі особливості застосування стандартних хімічних методик синтезу й аналізу для дослідження нанорозмірних кластерів (частинок).

Хімічний синтез має важливу перевагу над описаним вище методом лазерної абляції створення кластерів: синтезом можна отримати велику кількість вихідного продукту. Водночас, хімічний синтез має ряд проблем:

- низька хімічна чистота синтезованих частинок (необхідність використання сурфактантів для запобігання агрегації частинок, присутність в кінцевому розчині побічних продуктів реакції, субпродуктів);
- складність синтезу частинок певного розміру, неоднорідність розмірів (розподіл частинок за розмірами);

- складність синтезу частинок певної структури;
- відсутність рецептів синтезу для більшості кластерів (наприклад, досі нема рецепту хімічного синтезу вуглецевих фулеренів);
- часто необхідні складні умови синтезу (висока температура, агресивні чи токсичні компоненти, дорогі й важкодоступні прекурсори, тощо).

Однак, ці всі застереження є здоланними, а приклад успішного синтезу "магічних" кластери селеніду кадмію у водному розчині описано в Розділі 4.

Для очистки, концентрування й оперативного аналізу продуктів хімічного синтезу (частинок, кластерів) в даній роботі було використано наступні методи.

Седиментація — це розділення частинок за масою силою тяжіння або відцентровою силою (центрифугування). Можна позбутись великих частинок або сконцентрувати їх.

Гель-електрофорез — це розділення частинок при їхній дифузії в гелі в прикладеному постійному електричному полі (десятки вольт на ~10 см відстані Частинки мають між електродами). бути заряджені. Для детектування просторового розподілу частинок після їхньої дифузії в гелі використовують оптичні методи: або досліджують гель з частинками на просвіт, або на відбивання (забарвлення). або спостерігають фотолюмінесценцію частинок при УΦ збудженні. Оскільки гель готують на водній основі, то частинки мають бути гідрофільні (водорозчинні). Крім того, досліджувані частинки мають бути стійкими в хімічному середовищі гелю.

Динамічне розсіяння світла (ДРС) — метод визначення розміру частинок за швидкістю їхнього броунівського руху. Теоретично метод має працювати для частинок від ~0,5 нм до мікронних розмірів. На практиці для малих частинок (<~5 нм) є проблеми технічного (дискретність і швидкодія аналогово-цифрового перетворення) і методичного (нагрів розчину лазером, фототравлення частинок) характеру. Реалізована в нашій лабораторії методика ДРС добре зарекомендувала себе для частинок більших за 5 нм, особливо, металевих.

1.4 Спектроскопія поглинання, люмінесценції, КР, ІЧ. Часороздільні методи: кінетика люмінесценції, керівський затвор, наведене поглинання

Оптичні спектральні дослідження — це прості, надійні, перевірені методи фізики, опис яких можна легко знайти в підручниках. Варто вказати лише на деякі особливості їх застосування для кластерів і наносистем:

- спектральні методики придатні для дослідження об'єктів будь-якого розміру від молекул до кристалів;
- при вимірювані спектрів фотолюмінесценції корисно мати змогу змінювати довжину хвилі збудження (а в спектрах збудження люмінесценції довжину хвилі реєстрації) — це, по перше, дозволяє оцінити ширину розподілу напівпровідникових частинок за розмірами завдяки квантоворозмірному ефекту, і, по друге, допомагає встановити належність спектральних компонент до одного чи декількох типів частинок;
- при інтенсивному збудженні може проявлятись ефект фототравлення руйнування частинок під дією світла;
- спектри комбінаційного розсіяння (КР) й інфрачервоного поглинання (ІЧ) в кластерах відрізняються від відповідних спектрів об'ємної речовини не лише через квантово-розмірний ефект (як у випадку наночастинок), але і через зміну правил відбору внаслідок зміни структури.

Часороздільні оптичні методи (фотолюмінесценція [43*], наведене поглинання [44*], оптичний Керівський затвор [45*]) виявляють особливості енергетичного спектру електронної підсистеми кластерів, зокрема, дозволяють розрізнити вільні й локалізовані стани екситонів, що, у свою чергу, допомагає встановити структуру кластерів (такі методики досліджень використано в частинах 4.3.10, 5.2, 5.3).

1.5 Структурний аналіз: СЕМ, ТЕМ, ED, EDX, XRD

Одним з найважливіших методів дослідження наносистем є електронна мікроскопія. Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) типово має роздільну здатність > 10 нм, тому непридатна для досліджень (суб)нанометрових кластерів, але є корисною для "візуалізації" більших наносистем (приклади в Розділі 6).

Роздільна здатність трансмісійної (просвічуючої) електронної мікроскопії (ТЕМ) дозволяє бачити атоми — але лише якщо вони періодично розташовані — в цьому випадку контраст картини, яку ми бачимо, - так звані "фрінджі" (fringe) - створюється внаслідок брегівської дифракції на кристалічній ґратці. Некристалічна структура не створює достатнього контрасту для спостереження її атомарної будови. На практиці, ТЕМ не дозволяє "побачити" окремі частинки менші за ~2 нм. В пунктах 4.2.3 і 4.3.8 наведено критичний аналіз результатів застосування ТЕМ для дослідження "магічних" кластерів CdSe розміром ~1,4 нм.

Однак, ТЕМ є важливим методом дослідження більших наносистем. В наших роботах [46*-49*] за допомогою ТЕМ було визначено розміри металевих наночастинок в матриці плавленого кварцу, що дозволило пояснити фізичні механізми плавлення цих частинок і особливості їхніх спектрів. В роботі [44*] за допомогою ТЕМ було встановлено сферичну форму мідних наночастинок у кварцовій матриці, що засвідчило ізотропність такої наносистеми й дозволило виявити за допомогою фемтосекундної методики "збудження-зондування" новий фізичний ефект наведеної анізотропії локалізованих плазмонів в цих частинках. В цих роботах було використано оригінальне ноу-хау для отримання ТЕМ зображень наночастинок, розташованих глибоко в діелектричній матриці: частину зразка (це були скельця товщиною порядку 1 мм) подрібнювали в агатовій ступці до стану дрібного порошку, додавали розчинник (як правило, ацетон, оскільки він швидко випаровується) і наносили ~1 мкл отриманої суспензії на покриту аморфним вуглецем мідну сітку. При ТЕМ дослідженні серед крупинок зразка різного розміру знаходили такі, які були достатньо тонкі для просвічування їх електронним променем — металеві наночастинки в них створювали чіткий

амплітудний контраст ТЕМ зображення. Інші приклади використання ТЕМ для досліджень наносистем наведено в Розділі 6.

Важливим режимом роботи ТЕМ є режим дифракції електронів (ED), який дозволяє визначити кристалічну (аморфну) структуру зразка, перевірити елементний склад і оцінити розміри частинок за формулою Шеррера. Детальний аналіз картин електронної дифракції є в пунктах 4.2.3 і 6.1.2.

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) — опція до TEM чи SEM — базується на аналізі спектру характеристичного рентгенівського випромінювання, збудженого електронним пучком мікроскопа. Ця методика дозволяє отримати інформацію про елементний склад зразка (якісний і кількісний). Методика є корисною для контролю чистоти синтезованих продуктів, а також для дослідження просторового розподілу компонент гетерогенних наносистем. Використання методики EDX є в Розділах 3 і 6.

На відміну від електронно-мікроскопічних методів, якими аналізується мікроскопічна часточка зразка, для методики рентгенівської дифракції (XRD) потрібна макроскопічна кількість зразка, порядку декількох мм³. Тому методика XRD використовується лише для наноматеріалів, які можуть бути виготовлені в масовій кількості. Ця методика дозволяє визначити кристалічну структуру зразка. Як і ED, XRD дозволяє оцінити розміри частинок за розширенням їхніх дифракційних ліній за допомогою формули Шеррера. Але для частинок менших за ~2 нм лінії в дифрактограмі розширені настільки сильно, що результати інтерпретувати складно. Методика XRD використана в Розділах 3 та 4 для дослідження кластерів Ge@Si та CdSe, відповідно, а також в Розділі 6 для аналізу структури нанокомпозитів на основі пористого скла.

1.6 Висновки розділу 1

Для атомарних кластерів, що мають розміри порядку 1 нм:

- імпульсна лазерна абляція і мас-спектрометрія утворених частинок це ефективний спосіб пошуку нових кластерів;
- квантово-хімічні методи розкривають структуру кластерів і передбачають їхні властивості;
- хімічний синтез є складнішим, але продуктивнішим, ніж лазерна абляція він відкриває шлях для експериментальних досліджень кластерів оптичними та структурними методами.

Електронно-мікроскопічні та дифракційні методики є корисними для досліджень наносистем більших за ~2 нм.

РОЗДІЛ 2. КЛАСТЕРИ ZnO

2.1. Вступ

Поміж розмаїття матеріалів, що використовуються в наноінженерії, оксид (ZnO). широкозонним прямозонним напівпровідником цинку шо € 3 п'єзоелектричними властивостями, розглядається як перспективний матеріал для застосування у фотовольтаїці, оптоелектроніці, фотоелектрохімії та інших областях [50], а також може мати широке застосування у біології та медицині завдяки низькій токсичності. Борівський радіус екситона для ZnO складає близько 1.8 нм, що означає, що сильні ефекти квантового обмеження можуть спостерігатись для кластерів, що складаються з менше ніж близько тисячі мономерів ZnO, якщо ми припустимо таку саму густину для кластерів, як і для об'ємного матеріалу (Рис. 2.1). Це підсилює інтерес саме до таких малих (порядку одного нанометра) кластерів (ZnO)_n.



Рис. 2.1. Залежність кількості мономерів ZnO у кластері від розміру кластера в припущенні об'ємної густини матеріалу.

Багато методів було розроблено для приготування наноструктур ZnO, наприклад, синтез із газової фази [51], методи колоїдної хімії [52], та інші [50]. Однак приготування кластерів, що складаються лише з декількох десятків чи сотень атомів, тим паче з атомарною точністю, є складним завданням для будьякого методу. Поміж інших, метод лазерної абляції у поєднанні з часопрольотною мас-спектрометрією є перспективним підходом до вирішення такої задачі. Навіть більше, методом лазерної абляції можуть бути сформовані кластери таких структур, які є недоступними для інших методів синтезу, що є особливо актуальним при пошуку нових досі невідомих структур матеріалів.

На час початку нашої роботи з кластерами оксиду цинку було лише декілька досліджень кластерів (ZnO)_n, приготованих методом лазерної абляції: [17, 53]. В цих роботах кластери утворювались при абляції порошку ZnO. Однак, лише малі кластери (n < 20) вдалось отримати в тих експериментах. Пізніші масспектрометричні дослідження шлейфу лазерної абляції ZnO не показали ніякого прогресу в напрямку отримання більших кластерів ZnO, та і взагалі, наведені там мас-спектри видаються дуже сумнівними [54]. В нашій роботі [55*] ми опублікували результати часопрольотної мас-спектрометрії кластерів, отриманих лазерною абляцією порошку пероксиду цинку (ZnO₂) і показали, що суттєво більша різноманітність кластерів може бути сформована з цього запропонованого нами прекурсору.

2.2 Пероксид цинку як прекурсор для кластерів ZnO

З огляду на вимоги до прекурсору, описані в підрозділі 1.1, результати попередніх досліджень лазерної абляції об'ємного оксиду цинку [17, 53], які показали серію кластерів (ZnO)_n від 1 до лише близько 20 мономерів ZnO, стають зрозумілими. Утворення лише малих кластерів, скоріше за все, є проявом сильних міжатомних зв'язків у кристалічному оксиді цинку, які перешкоджають його руйнуванню під дією лазерного випромінювання. Переглянувши перелік комерційно наявних сполук цинку, що годяться для виготовлення кластерів ZnO,

ми запропонували порошок пероксиду цинку як прекурсор для кластерів ZnO. Пероксид цинку має суттєво відмінні властивості від оксиду цинку, а саме: значно нижчу температуру термолізу (температурного розпаду) (150°C для ZnO₂ та 1975°C для ZnO), а також густину (1570 кг/м³ та 5600 кг/м³, відповідно). Ці відмінності вказують на значно слабші міжатомні зв'язки в ZnO₂, ніж у ZnO, що робить порошок пероксиду цинку значно більш ефективним прекурсором для отримання кластерів ZnO, ніж порошок оксиду цинку, що використовувався у попередніх експериментах лазерної абляції. Надлишок кисню може випаруватись при лазерній абляції. Таким чином, використання пероксиду цинку є рушійним фактором для ефективного продукування кластерів ZnO методом лазерної абляції.

2.3 Деталі експерименту мас-спектрометрії продуктів лазерної абляції пероксиду цинку

Кластери формувались при лазерній абляції порошку пероксиду цинку (фірми WAKO, Японія) в часопрольотному мас-спектрометрі Bruker Reflex III-Т (схема показана на Рис. 1.1). Всі експерименти мас-спектрометрії виконано особисто автором у Тохоку університеті, м. Сендай, Японія. Порошок пероксиду цинку змішували з невеликою кількістю дистильованої води. Приблизно 1 мкл отриманої суспензії наносили на мішень мас-спектрометра, виготовлену з нержавіючої сталі. Після висушування у вакуумі мішень встановлювали в прилад. Камеру мас-спектрометра (прольотна труба) вакуумували до близько 5.10-6 Па. Спектрометр був обладнаний азотним лазером, який генерував імпульси випромінювання на довжині хвилі 337.1 нм, тривалістю 4 нс, енергією 300 мкДж і Гц. частотою повторення 1 Для регулювання потужності лазерного випромінювання застосовували прецизійний атенюатор, типовий рівень якого був 50%. Лазерний пучок фокусували на мішені в пляму розміром близько 20 мкм. Охолодження методом інжекції буферного газу не застосовували, тим самим підвищуючи вимоги до стабільності досліджуваних кластерів. Таким чином створені заряджені кластери-іони прискорювались у полі потенціалу U, величина

якого зазвичай становила 19 кВ. Далі кластери розділялись за часом прольоту в трубі і їхній приліт реєстрували мікроканальним детектором. Як правило, використовували рефлекторний режим роботи спектрометра як такий, що забезпечує вищу роздільну здатність, хоча спектри, отримані в цьому й у лінійному режимі відрізнялись несуттєво. Досліджували або позитивно, або негативно заряджені кластери, що визначалось полярністю прикладеного потенціалу, що прискорював іони. Для отримання достовірного мас-спектру накопичували сигнал від кількох сотень або тисяч лазерних імпульсів.

2.4 Мас-спектри лазерної абляції пероксиду цинку

Мас-спектр позитивно заряджених кластерів, отриманих методом лазерної абляції порошку пероксиду цинку, розділений на три частини для ясності представлення. Рис 2.2 (а) показує спектр найменших отриманих кластерів. Висока роздільна здатність дозволяє зробити впевнену ідентифікацію кластерів, враховуючи природний ізотопний склад цинку. На спектрі можна розпізнати кластери Zn, ZnO, (ZnO)₂, та ці ж кластери з координованими до них молекулами води. Кластери з низьким вмістом кисню мають значно нижчу поширеність у порівнянні з результатами лазерної абляції кристалічного ZnO [53], що є наслідком надлишку кисню у використаному нами прекурсорі ZnO₂.

Рис. 2.2 (б) показує спектр у діапазоні більших мас. Для виразнішої демонстрації піків тут використано логарифмічний масштаб по вертикальній осі, а також спектр згладжено. Помітно, як природний ізотопний розподіл цинку розширює піки при збільшенні маси кластерів. Спектр складається з серії піків, з періодом 81.47 атомної одиниці маси (а.о.м.), що відповідає масі мономера ZnO (81.39 а.о.м.), і тим самим показує, що формуються саме стехіометричні кластери (ZnO)_n. Піки, що розташовані між піками серії (ZnO)_n до приблизно n < 8, відповідають кластерам (ZnO)_n·(H₂O)_m з m=1-4, що вказує на присутність сильно координованих молекул води при найменших кластерах оксиду цинку.



Рис. 2.2. Мас-спектр кластерів ZnO, отриманих лазерною абляцією пероксиду цинку.

Серію кластерів (ZnO)_n можна вирізнити до n близько сотні, як це показано на Рис. 2.2 (в). Цей спектр згладжено так само, як і попередній. Відстань 81.46 а.о.м. між піками у серії, а також відсутність інших піків свідчать про формування виключно стехіометричних кластерів (ZnO)_n в цьому діапазоні мас, і підтверджує, що надлишок кисню дійсно випарувався в процесі лазерної абляції. Загалом, суцільна серія сформованих кластерів (ZnO)_n від n=1 до близько 100 є суттєвим кроком у напрямку продукування більших кластерів ZnO у порівнянні з відомими раніше результатами лазерної абляції оксиду цинку.

Детальний аналіз спектру на Рис. 2.2 (в) показує, що деякі піки в серії $(ZnO)_n \epsilon$ дещо вищими за своїх сусідів, наприклад, при n = 60, однак різниця є дуже незначною. Такі аномалії в інтенсивності піків у мас-спектрах, так звані "магічні" числа, відповідають кластерам, що мають підвищену стабільність ("магічні" кластери). Оптимізація умов формування кластерів, а саме, підвищення інтенсивності лазерних імпульсів, добавка каталізатора, та інше дозволило суттєво підвищити ефективність формування саме "магічних" кластерів ZnO, про що йдеться у наступному підрозділі.

2.5 Підвищення ефективності формування "магічних" кластерів алкіламінами

У декількох роботах по лазерній абляції порошків сполук групи II-VI спостерігались "магічні" кластери [3, 12, 17, 18, 53]. Як правило, кластери формувались лазерною абляцією твердої мішені у вакуумі. Для сполук A_2B_6 (A_2 =Cd, Zn; B_6 =S, Se, Te) була виявлена тенденція формування "магічних" кластерів (AB)_n при n = 13, 19, 33 та 34 [12, 18]. Однак "магічні" кластери ZnO — також сполука A_2B_6 — до нас не спостерігали. Ґрунтуючись на наших результатах лазерної абляції пероксиду цинку [55*], описаних вище, ми провели масспектрометричне дослідження кластерів CdSe та ZnO з додачею алкіламінів [56*], і показали в роботі [57*] роль цих добавок у формуванні "магічних" кластерів.

Загалом, методика експерименту була такою самою, як описана вище, з тією різницею, що до прекурсорів CdSe та ZnO₂ додавали алкіламін (дециламін (DA) або додециламін (DDA), відповідно, обидва продукти фірми WAKO, Японія), а рівень атенюатора лазерного випромінювання вибирався близько 30-40%. Мас-

спектр кластерів, утворених лазерною абляцією порошку CdSe показано на Рис. 2.3 (зверху). Спектр складається з серії головних піків, розділених по 191.34 а.о.м., що відповідає масі CdSe (191.37 а.о.м.). Ці головні піки відносяться до стехіометричних кластерів (CdSe)_n від n = 11 до 34. Піки поміж головними піками відповідають нестехіометричним кластерам, що містять один додатковий атом Se. Кластери підвищеної стабільності вирізняються при n = 13, 19, 33 та 34. Загалом, мас-спектр подібний до відомих результатів лазерної абляції порошку селеніду кадмію [12].

На нижній частині Рис. 2.3 показано мас-спектр кластерів, отриманих лазерною абляцією об'ємного порошку селеніду кадмію, змішаного з дециламіном (DA). Спектр складається з такої самої серії піків (CdSe)_n, як і на верхньому графіку. Ідентичне положення піків вказує на те, що молекули DA не зв'язуються з кластерами CdSe, в той час як поява тих самих "магічних" чисел є підставою припустити структуру магічних кластерів, сформованих у присутності DA, такою ж як і у випадку абляції чистого порошку CdSe. Однак, піки "магічних" кластерів тепер є значно виразнішими у серії, що дає підстави говорити про каталітичну роль DA у формуванні "магічних" кластерів CdSe.

На Рис. 2.4 (зверху) показано мас-спектр кластерів, отриманих лазерною абляцією порошку пероксиду цинку. Він, загалом, подібний до спектра на Рис. 2.2 (в). Деякі піки у серії є дещо вищими за своїх сусідів, а саме при n = 34 та 60, але ця різниця є незначною. Додача додециламіну (DDA) до порошку пероксиду цинку суттєво підвищує поширеність "магічних" кластерів, і робить їх піки добре помітними у серії, як це показано на Рис. 2.4 (внизу). Положення піків залишається тим самим, що і на верхньому спектрі (без DDA), що вказує на те, що молекули DDA не зв'язуються з кластерами ZnO, аналогічно до випадку CdSe та DA. Таким чином, можна вважати, що DDA має каталітичну роль при утворенні "магічних" кластерів ZnO.



Рис. 2.3. Мас-спектри кластерів, сформованих лазерною абляцією порошку CdSe (зверху) та порошку CdSe, змішаного з дециламіном (DA) (внизу).

Треба зауважити, що хоча порівняти кількісно появу "магічних" і "немагічних" кластерів складно, навіть виявлена невелика перевага магічних кластерів може проявитись у їх суттєвому домінуванні при їх приготуванні якимось іншим методом. Наприклад, мас-спектри вуглецевих кластерів, отриманих лазерною абляцією графіту [18] та інших вуглецевих сполук [59], показують лише незначну перевагу поширеності кластеру C_{60} над іншими у серії, при тому, що оптимізація умов формування кластерів дозволяє суттєво підвищити вихід кластерів C_{60} [1].



Рис. 2.4. Мас-спектри кластерів, сформованих лазерною абляцією порошку ZnO₂ (зверху) та порошку ZnO₂, змішаного з додециламіном (DDA) (внизу).

2.6 Аналіз мас-спектрів кластерів ZnO

Враховуючи каталітичну роль алкіламінів у формуванні "магічних" кластерів, описану вище, для отримання мас-спектрів пероксид цинку (ZnO₂) був змішаний з октадециламіном (ODA). В основному, експериментальна процедура формування кластерів ZnO та вимірювання мас-спектрів у цих експериментах була така ж, як описано вище: невеликі краплі суспензії порошку перекису цинку, змішаного з ODA, були поставлені на мішень мас-спектрометра Bruker Reflex III-Т, обладнаного азотним лазером. Мас-спектри іонізованих при лазерній абляції кластерів (негативно або позитивно заряджених) вимірювали в рефлекторному режимі шляхом накопичення сигналу від 500 до 2000 лазерних імпульсів.

Мас-спектр негативно заряджених кластерів окису цинку показаний на Рис. 2.5, вставки на ньому відображають подробиці спектральних особливостей. Стехіометричний склад кластерів (ZnO)_n випливає з наступних двох висновків: (1) домінантний пік у Фур'є-перетвореному спектрі (Рис. 2.6) при 81,4 одиниці атомної маси (а.о.м.) - це маса (ZnO)₁, і (2) екстраполяція серії кластерів у масспектрі до її початку веде до нульової маси (Рис. 2.7).

Правильність визначення складу кластерів для піків у спектрі підтверджується збігом розрахункових ізотопних моделей кластерів в області низької маси та ширини піку в області високої маси з експериментальним спектром (Рис. 2.8). Розрахунки мас-спектрів з урахуванням природного ізотопного розподілу зроблено за допомогою програмного забезпечення ISOPRO [59] на основі алгоритму Єргея [60], використовуючи наступні параметри: емпіричний метод, 30000 молекул, негативно заряджені одним електроном, гаусова форма піка, роздільна здатність 1600.



Рис. 2.5. 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, над якими підписано їхній склад. Графік побудовано в логарифмічному вертикальному масштабі для кращого представлення всього спектра на одному рисунку. Вставки показують фрагменти спектра в околі мас кластерів (ZnO)₆₀ та (ZnO)₁₆₈ в лінійному масштабі по вертикальній осі.

В діапазоні мас від 2000 до 8500 а.о.м. можна бачити, що піки в мас-спектрі, що відповідають кластерам (ZnO)₃₄, (ZnO)₆₀ та (ZnO)₇₈, є вищими, ніж їхні сусіди, тобто такі кластери є "магічними" [61*]. Проте спектр в діапазоні більших мас

показує сюрприз: єдиний кластер, що має суттєво вищий пік за своїх сусідів в інтервалі від приблизно ста до двохсот пар ZnO, — це (ZnO)₁₆₈ [62*].



Рис. 2.6. Фур'є-перетворення (FFT) мас-спектра кластерів ZnO з Рис. 2.5. Спектр показує, які частоти несуть більшу частину енергії. Основний пік при 81,4 а.о.м. відповідає масі мономеру (ZnO)₁. Піки на 40,8 а.о.м. та 27,1 а.о.м. представляють кількість двічі та тричі-заряджених кластерів ZnO; очевидно, що вони дуже малі. Пік на 1 а.о.м. показує роздільну здатність мас-спектрометра, достатню для розділення ізотопної структури кластерів, хоча така структура спостерігається лише для малих кластерів (див. Рис. 2.8).



Рис. 2.7. Лінійна апроксимація (червона лінія) серії експериментально виявлених кластерів ZnO (чорні крапки) в області мас, де ця серія може бути простежена безперервно. Точки — це положення піку в згладжених мас-спектрах на Рис. 2.5. Екстраполяція лінійної апроксимації до нульової маси перетинає вертикальну вісь при A = -0,26 а.о.м. (інструментальна похибка), і, оскільки це значення менше, ніж 1 а.о.м., це доводить стехіометричність складу спостережуваних кластерів (ZnO)_n. Кут нахилу B = 81,3 а.о.м. відповідає масі мономеру (ZnO)₁.

Мас-спектр позитивно заряджених кластерів оксиду цинку (Рис. 2.9) демонструє такий самий набір магічних чисел, хоча пік кластера (ZnO)₁₆₈ слабо виражений. Додавання широко застосовуваних для часопрольотної масспектрометрії матриць (що є основою методу MALDI TOF MS, matrix assisted laser desorption and ionization time-of-flight mass spectroscopy), а саме, трифтороцтової кислоти або її суміші з піколіновою кислотою до прекурсора пероксиду цинку замість ODA, робить пік кластера (ZnO)₁₆₈ більш помітним (Рис. 2.10). У діапазоні
мас нижче 2000 а.о.м. піки кластерів (ZnO)₁₂, (ZnO)₁₄ та (ZnO)₂₂ є дещо вищими, ніж їхні сусіди, коли вони утворюються в присутності ODA. Схожість масспектрів позитивно і негативно заряджених кластерів (Рис. 2.5, Рис. 2.9 та Рис. 2.10) вказує на можливість існування нейтральних кластерів того ж складу. Відносно вища поширеність негативно заряджених кластерів (ZnO)₁₆₈ вказує на їхню високу спорідненість до електрона, що корелює з передбаченою високою електронною спорідненістю кластера (ZnO)₆₀ [63].



Рис. 2.8. Фрагменти мас-спектра кластерів ZnO (сіра лінія з Рис. 2.5) з накладеними на них розрахунковими спектрами відповідних кластерів (чорні лінії), які отримані з урахуванням природного ізотопного розподілу складових елементів кластерів.



Рис. 2.9. Мас-спектр позитивно заряджених кластерів ZnO, отриманих шляхом лазерної абляції порошку ZnO₂, змішаного з октадециламіном у толуолі. Сіра лінія відображає виміряний сигнал, чорна лінія показує згладжений спектр (50-точкове усереднення). Кластери підвищеної стійкості вказані й підписані. Вставки показують фрагменти спектра в районі мас кластерів (ZnO)₆₀ та (ZnO)₁₆₈.

Мас-спектрометричний аналіз може дати інформацію лише про якісний і кількісний склад сформованих кластерів, а питання про їхню структуру залишається відкритим. Огляд відомих з літератури результатів моделювання структур малих кластерів оксиду цинку та наші результати аналізу і запропоновані моделі наведено далі.



Рис. 2.10. Мас-спектри кластерів ZnO, отримані лазерною абляцією порошку ZnO₂, змішаного з: трифтороцтовою кислотою (TA) та піколіновою кислотою (PA) (негативно заряджені кластери, чорна лінія); TA- (негативно заряджені, червона лінія); TA+ (позитивно заряджені, зелена лінія). Спектри згладжено усередненням 50 точок. Вставка позначає фрагменти спектрів в околі маси кластера (ZnO)₁₆₈. Позитивно заряджений кластер (ZnO)₁₆₈⁺ майже не проявляється, так само, як на Рис. 2.9.

2.7 Огляд результатів експериментального й теоретичного пошуку "магічних" кластерів оксиду цинку

Малі кластери ZnO (від декількох одиниць до пари десятків атомів) є доволі добре вивченими, але дані про більші кластери є дуже вибірковими. Ще 1994 року було спрогнозовано, що кластер (ZnO)₁₂ може мати підвищену стабільність [64], і цей прогноз підтверджувався багатьма обчисленнями пізніше [14, 21, 65, 66, 67,

68*]. Але уважно дивлячись на опубліковані мас-спектри, [17, 53], можна побачити настільки мале вивищення кластерів (ZnO)₁₂ над середнім рівнем поширеності сусідніх кластерів (ZnO)11 та (ZnO)13, що автори відповідних публікацій навіть не звертали уваги на цей факт, і наші результати ([55*, 62*], Рис. 2.5) також підтверджують цей факт. Дослідження синтезу непокритих малих кластерів (ZnO)_n методом електропорування везикул показали осциляції червоного та синього зсувів характеристичної смуги поглинання для п від 1 до 15, але не виявили ніяких особливостей для n > 15 [69]. Розрахунки [70], виконані для деяких $(ZnO)_n$ кластерів в діапазоні n = 9 - 64, передбачали переважання кластерів вюртцитної структури над порожньо-оболонковими для n ≥ 26, але водночас показали енергетичну перевагу (більшу енергію зв'язку) цибулиноподібних (вкладено-оболонкових) кластерів (ZnO)₆₀. Було також повідомлення [71], що цибулиноподібні та подібні об'ємному матеріалу (вюртцитні) ізомери стають стабільнішими при збільшенні розмірів, але структури типу оболонок і трубок є переважними структурними мотивами для (ZnO)_n при n = 24, 28, 36 i 48. використаний для Еволюційний алгоритм був пошуку стабільних та метастабільних (ZnO)_n структур n = 1 - 32, а кластери n = 12, 16 і 28 були передбачені як такі, що мають відносно високу стійкість [72]. Проте, лише кластери з 34, 60 та 78 ZnO мономерів були виявлені нами експериментально як такі, що мають підвищену стабільність [61*], а згодом нами був виявлений ще один "магічний" кластер (ZnO)₁₆₈ [62*]. Наш експеримент спонукав розрахункові зусилля пошуку структури кластерів (ZnO)₃₄ та (ZnO)₆₀ [16, 73] та властивостей останнього [63]. В цих роботах порожня оболонка була названа найстійкішою структурою для (ZnO)₃₄, а структурний мотив содаліту був виявлений найбільш енергетично вигідним для (ZnO)₆₀. Повідомлялось також про вкладено-оболонкові кластери (ZnO)₆₀, побудовані з оболонок (ZnO)₁₂ та (ZnO)₄₈, а також їхні аналоги GaN та SiC, призначені для поліпшення електронно-діркового розділення у фотовольтаїці [74-76].

Щодо інших сполук групи A_2B_6 , теоретично було запропоновано цибулиноподібну структуру для кластера $(ZnS)_{60}$, побудовану з оболонок $(ZnS)_{12}$ та $(ZnS)_{48}$ [77], але тільки магічні числа 13, 19, 33, 34 (і 48 для CdSe) спостерігалися в мас-спектрах ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe та CdTe [12, 18].

У недавньому чисельному дослідженні [21] було передбачено магічні числа структур (ZnO)_n, сконструйовані як окремі (n = 12, 16, 36), так і подвійні (n = 60, 78, 100), і потрійні оболонки (n = 132, 168), але лише деякі з них насправді проявляються в наших експериментальних даних (Рис. 2.5).

Для іншої добре вивченої бінарної неорганічної сполуки - нітриду бору було передбачено підвищену стійкість оболонкових кластерів (BN)_n, що складаються з n = 12, 16, 28 та 60 мономерів. Було показано [7, 8], що оболонка (BN)₁₂, яка складається з 4- та 6-членних кілець, є найбільш стійким ізомером відповідної кількості атомів [9, 10] і повинна грати ту ж роль для нітриду бору, що C₆₀ для вуглецю [9]. Електронною мікроскопією було виявлено вкладені цибулиноподібні оболонки BN [78]. У випадку вуглецю ікосаедрична серія C₆₀, C₂₄₀, …, C_{60m²} була використана для моделювання "вуглецевих цибулин" ("carbon onions") [79], в той час як для BN орієнтовано-впорядкована серія, починаючи з (BN)₁₂, а саме (BN)₁₂, (BN)₄₈, …, (BN)_{12m²}, була визнана нереалістичною через надмірно малу відстань між оболонками та було запропоновано іншу серію: (BN)₁₂, (BN)₇₆, (BN)₂₀₈, (BN)₄₁₂, (BN)₆₇₆ [11]. Подальшими обчисленням було підтверджено відносну нестабільність цибулиноподібної структури (BN)₆₀ [80].

Важливо також згадати принцип "атомарних оболонок" [3], який пояснює експериментальні дані про "магічні" кластери простими геометричними послідовностями. Цей принцип вказує, що підвищену стабільність мають ті кластери, які мають повні (замкнені) оболонки атомів, з яких вони складені.

Автори деяких досліджень намагались простежити перехід від кластерів ZnO до наночастинок вюртциту експериментально [20] та теоретично [14, 15, 21]. Але попри великі зусилля в чисельному прогнозуванні структури кристалів, переконливий зв'язок між структурою кластерів та формою таких наноструктур ZnO, як-от тераподи, досі був відсутній.

В нашій роботі [62*] вперше зроблено детальний мас-спектрометричний аналіз кластерів оксиду цинку до майже 200 пар ZnO. Виходячи зі знайдених магічних чисел в мас-спектрах, побудовано ряд вкладено-оболонкових кластерів і проведено їхні квантово-хімічні чисельні дослідження. Запропоновані кластерні структури пояснюють спостережувану послідовність "магічних" чисел, передбачають склад і структуру для більших, досі недосліджених "магічних" кластерів і пояснюють походження тетраподів ZnO.

2.8 Вкладено-оболонкова модель "магічних" кластерів

ZnO, з урахуванням всіх вищезазначених досліджень, Шодо ΜИ запропонували [62*, 81*, 82*, 83*] таку структуру для виявлених магічних (ZnO)₆₀ $(ZnO)_{168}$ кластерів. Вони складаються з концентричних та вкладених (цибулиноподібних) оболонок (ZnO)_n, $n = 12m^2$, m = 1, 2, 3. Перша оболонка при т = 1 — це (ZnO)₁₂, друга при m = 2 — (ZnO)₄₈, третя при m = 3 — (ZnO)₁₀₈. Кластер (ZnO)₆₀ складається з двох оболонок: (ZnO)₁₂ всередині оболонки (ZnO)₄₈. Кластер (ZnO)₁₆₈ має три вкладені оболонки: (ZnO)₁₂, (ZnO)₄₈ і (ZnO)₁₀₈. Таким чином, проста математична послідовність n = 12m² точно описує експериментально виявлені "магічні" числа в мас-спектрах оксиду цинку. Слідуючи за цією послідовністю, наступні кластери із замкнутими атомарними оболонками ZnO будуть такі: (ZnO)₃₆₀, (ZnO)₆₆₀ і так далі. Розрахункові розміри кластерів наведені в Табл. 2.1.

		Діаметр ^а	Розмір	Розмір ^{<i>b</i>} вкладено-оболонкового				
		сферич-		кластера (Т _h)				
Кількість		ного		d_{min} - c	d_{max} , HM			
	Кількість пар ZnO, n	вюртцит						
OOOJIOHOK		-ного	A N <i>I</i> 1	HF/	B3LYP/	MP2/		
		кластера,	AWI	6-31G	6-31G	6-31G		
		НМ						
1	12	0.82	0.49-	0.47-	0.47-	0.48-		
	12	0.82	0.66	0.61	0.62	0.63		
2	60-12-249	1.40	0.99-	0.96-	0.96-			
	60=12@48	1.40	1.49	1.38	1.39			
2	169-12-49-109	1.09	1.46-	1.42-				
3	108-12@48@108	1.98	2.35	2.19				
4 360=12@48@1	2(0, 1204901090102	2.55	1.95-					
	360=12@48@108@192	2.55	3.22					
	660=12@48@108@192	2.10						
5	@300	3.12						

Табл. 2.1. Розмір "магічних" вкладено-оболонкових кластерів (ZnO)_n.

^{*a*} Діаметр (нм) = $(6M/\pi\rho)^{1/3}$, де ρ = 5600 кг/м³ — питома густина кристалічного матеріалу ZnO вюртцитної структури; $M = n \cdot M_{ZnO}$ — маса кластера; M_{ZnO} = 81.4 а.о.м. — маса (ZnO)₁, яка чисельно дорівнює молярній масі ZnO; 1 а.о.м. = 1.661 · 10⁻²⁷ кг.

^b d_{min} — мінімальна відстань між протилежними гранями кластера (діаметр сфери, вписаної в зовнішню оболонку); d_{max} — максимальна відстань між вершинами кластера (діаметр сфери, описаної навколо зовнішньої оболонки).

2.9 Класифікація оболонок за Голдбергом

3 точки зору геометрії, послідовність оболонок $(ZnO)_n$, $n = 12m^2$, m = 1, 2, 33, ... може бути описана як множина многогранників Голдберга [84] G(a,b) октаедричної симетрії з чотирикутниками замість п'ятикутників і a = b: $G_{IV}(1,1)$, $G_{IV}(2,2), G_{IV}(3,3)$ і так далі. На відміну від елементарних речовин, таких як карбон або паладій, для опису оболонок яких успішно застосовувались многогранники Голдберга [85, 86], в бінарній сполуці, а саме в ZnO, атоми Цинку та Оксигену чергуються у вершинах як чотирикутників, так і шестикутників, тому кожен атом має три сусіди іншого елемента, а повна октаедрична симетрія О_h змінюється на пирітоедричну Т_h симетрію, тоді як октаедрична форма многогранників Звичайно, оскільки зберігається. характеристика Ейлера для опуклих дорівнює 2. многогранники многогранників Голдберга, побудовані 3 чотирикутників і шестикутників, мають рівно 6 тетрагональних (чотирикутних) граней. Вища стабільність оболонки очікується для випадку ізольованих чотирикутників [87] і тим більше, якщо вони рівномірно розподілені на поверхні многогранника, аналогічно правилу ізольованих п'ятикутників для фулеренів [88]. Крім того, було показано, що рівносторонні опуклі октаедричні багатогранники Голдберга не існують для $(a^2 + ab + b^2) > 4$, отже, можна очікувати деформацію полігонів для другої й наступних оболонок [89].

2.10 Побудова оболонок методом Конвея

Для конструювання оболонок та для вивчення їхньої геометрії можна застосувати систему позначень многогранників Конвея [90]. Тоді перша оболонка може бути представлена обрізаним октаедром, tO, де t позначає оператор обрізання ("truncation") всіх вершин, а O - абревіатура октаедра, який є зародком для такої побудови. Другу оболонку, ctO, можна отримати з першої оператором обтесування c ("chamfer"), який вводить нову гексагональну грань замість кожного ребра і, таким чином, перетворює G(a,b) на G(2a,2b). Третя оболонка tktO, де k - оператор "kis", який зводить піраміду на кожній грані, і тому оператор tk перетворює G(a,b) на G(3a,3b). Четверта - cctO. Дотримуючись вищезазначених правил, можна моделювати многогранники Голдберга з двох та трьох кратних чисел а та b: cctO дає G(4a,4b), ctktO приводить до G(6a,6b) і так далі. wrwtO дає многогранник G(7a,7b), де w та r оператори вихор ("whirl") і відображення ("reflect"), відповідно. Однак пошук комбінації операторів для побудови многогранників інших простих чисел, а саме 5, 11, 13 і наступних все ще залишається невирішеною проблемою. Перевага використання позначень Конвея — це простота та наочність побудови та вивчення оболонок, зокрема, вільно доступними онлайновими інструментами [91]. Згенеровані многогранники та відповідні оболонки ZnO представлені в Табл. 2.2.

Номер оболонки, т	1	2	3	4
Кількість пар ZnO, n = 12 m ²	12	48	108	192
Многогранники Голдберга	G _{IV} (1,1)	G _{IV} (2,2)	G _{IV} (3,3)	G _{IV} (4,4)
Запис Конвея	tO	ctO	tktO	cctO
Згенеровані многогранники Конвея ¹				
АМ1 оптимі- зовані Т _h си- метричні обо- лонки (ZnO) _n				

Таблиця 2.2. Кластери ZnO в позначеннях Голдберга та Конвея.

¹ Використано он-лайн інструмент [91] з опцією випуклого сферичного згладжування А2.

2.11 Вибір методу обчислень за кореляцією між виміряною поширеністю кластерів і їхньою обчисленою енергією зв'язку

Виміряну мас-спектрометрією поширеність кластерів можна розглядати як добуток ймовірності формування кластерів на їхню стабільність. Припускаючи, що кластери ростуть (конденсуються) з плазми лазерної абляції, ймовірність утворення кластерів має зменшуватися монотонно при збільшенні числа атомів, з яких вони складаються. Тоді, якщо залежність поширеності від кількості атомів у кластері є немонотонною, максимум цієї залежності вказує на кластер підвищеної стабільності — "магічний кластер".

Якщо поглянути на це питання з хімічної точки зору, стабільність кластера визначається енергією зв'язку, а підвищена стабільність кластера у порівнянні зі своїми сусідами в мас-спектрі зумовлена його більшою питомою енергією зв'язку, Е_{зв'язку}. Для стехіометричного кластера (AB)_n бінарної сполуки AB, що складається з n мономерів, питома енергія зв'язку може бути визначена наступним чином:

$$E_{_{36',33Ky}} = -(\frac{E - n \cdot (E_A + E_B)}{n}) = E_A + E_B - \frac{E}{n} \quad , \qquad (2.1)$$

де Е, Е_A і Е_B — повні енергії кластера й атомів А та В, відповідно. Ці енергії можуть бути обчислені за допомогою квантово-хімічних методів. Основною ідеєю нашої роботи [68*] було знайти кореляцію між обчисленою квантово-хімічними методами різницею питомих енергій зв'язків "магічного" кластера і його "немагічного" сусіда в мас-спектрі та експериментально виміряною різницею поширеностей цих кластерів в мас-спектрі. Це дозволить обрати раціональний метод обчислень для досліджуваних кластерів.

Для реалізації запропонованого підходу, ми розглянули кластери $(ZnO)_n$ і $(ZnS)_n$ при n = 12 і 13. Обидва ці матеріали, оксид цинку і сульфіду цинку, є добре вивченими на даний час [2, 3, 12, 13, 14, 15, 16 17, 18, 61*, 92], в основному завдяки їхнім перспективним застосуванням у галузі оптоелектроніки, але існування "магічних" кластерів цих матеріалів може ініціювати їхні застосування

в нових областях. Саме такий вибір матеріалів — оксид і сульфід цинку — обумовлений наступними чинниками. По перше, є якісні достовірні мас-спектри даних сполук [18, 61*]. По друге, дані сполуки легше обчислювати у порівнянні з важчими сполуками групи A_2B_6 (для яких також є мас-спектри), тому що елементи цинк, кисень і сірка мають порівняно малу кількість електронів. По третє, такі матеріали як оксид і сульфід цинку є безпечними для живих організмів, на противагу іншим сполукам A_2B_6 , які містять кадмій, ртуть, полоній, а отже, ZnO та ZnS можуть мати застосування в медицині та біології. По четверте, оксид і сульфід цинку широко поширені на Землі, і тому є дешевими матеріалами, що також суттєво поліпшує їхні шанси знайти практичне застосування.

2.11.1 Деталі обчислень

Невелика програма — близько 300 рядків на С — була написана для пошуку можливих ізомерів кластерів методом Монте-Карло, спираючись на припущення, що середні значення довжини зв'язків (міжатомних відстаней) для кластерів є такими ж самими як і для відповідних об'ємних матеріалів ZnO, ZnS (Табл. 2.3), і віддаючи перевагу більш компактним структурам серед згенерованих. Кілька тисяч ізомерів були побудовані для розглянутих кластерів (ZnO)_n і (ZnS)_n, n = 12 і 13. Цей етап зайняв декілька годин обчислень на персональному комп'ютері (ПК) класу Pentium 1,6 ГГц.

Таблиця 2.3. Типові значення міжатомних відстаней в кристалічних матеріалах оксиду і сульфіду цинку [65, 93].

ZnO	Міжатомна відстань	ZnS	Міжатомна відстань
Zn - Zn	2,8Å — 3,4Å	Zn - Zn	3,0Å — 3,6Å
0 - 0	2,9Å — 3,7Å	S - S	3,5Å — 4,3Å
Zn - O	1,9Å — 2,1Å	Zn - S	2,3Å — 2,4Å

Для грубого попереднього відбору ізомерів був використаний програмний пакет Firefly [26], який частково заснований на коді GAMESS(US). Геометрія всіх

згенерованих ізомерів була оптимізована з використанням напівемпіричного наближення AM1. Цей етап обчислень тривав декілька днів на ПК. Для сортування оптимізованих геометрій ізомерів за їхньою повною енергією і вибору серед них кращих структур для подальших *ab initio* квантово-хімічних розрахунків була написана інша програма на С. Таким чином було відібрано до 30 ізомерів для кожного кластера.

Розрахунки з перших принципів були виконані на обчислювальному кластері Інституту фізики НАН України, використовуючи те ж програмне забезпечення Firefly. Був використаний функціонал B3LYP теорії функціоналу густини (DFT) для базису 6-31G*(3df), а також метод Хартрі-Фока (HF). Такі розрахунки займали до 30 годин на кожен ізомер за умови використання 32 паралельних обчислювальних процесів.

Для візуалізації розрахованих структур кластерів тут і далі було використано програмне забезпечення WXMACMOLPLT [94].

2.11.2 Оцінка обчислювальних методів

Аналізуючи мас-спектри кластерів ZnS [18] і ZnO [61*], фрагменти яких показані на Рис. 2.11, можна помітити вищі інтенсивності піків (ZnO)₁₂ і (ZnS)₁₃ над сусідніми кластерами ("магічні" кластери), при тому що (ZnO)₁₃ і (ZnS)₁₂ не виділяються в спектрах як "магічні". Такі особливості мас-спектрів можуть бути використані в якості тесту обчислювальних методів: чи можуть вони бути відтворені чисельно?

84



Рис. 2.11. Фрагменти мас-спектрів кластерів ZnS [18] і ZnO [61*].

Оптимізовані структури та розраховані питомі енергії зв'язку найнижчих за енергією ізомерів кластерів ZnO і ZnS подані в Табл. 2.4 і Табл. 2.5, відповідно. Показані в таблицях та далі описані в тексті лише ті структури, які мають найнижчу енергію — глобальні мінімуми поверхні потенціальної енергії (potential energy surface, PES), хоча обчисленнями було виявлено також метастабільні ізомери — локальні мінімуми PES. Як видно з таблиць, всі методи вказують на оболонку симетрії Т_h, як енергетично найвигідніший ізомер кластерів при n = 12, за винятком методу AM1 для ZnS, який вказує на структуру симетрії С_{2v} оболонка з вкладеним атомом сірки всередині. Для кластерів n = 13, результати різноманітніші: ab initio методи як для ZnO, так і для ZnS вказують на низькосиметрійну (С1) порожню оболонку як найбільш стабільну структуру, за винятком методу DFT (B3LYP) для кластера сульфіду цинку, який дає найнижчу енергію оболонці з атомом сірки всередині. На таку ж структуру вказує і напівемпіричний метод АМ1 для цього кластера, в той час як розрахунок цим методом для (ZnO)₁₃ виявляє структуру симетрії C_s, схожу на (ZnO)₁₂, але доповнену однією парою (ZnO) на ребрі.

Таблиця 2.4. Обчислені структури та питомі енергії зв'язку для найнижчих за енергією ізомерів кластерів (ZnO)_n для n = 12, 13.

M	Структура, симетрія і питома енергія зв'язку, еВ/мономер				
метод оочислення	n = 12		n = 13		
AM1		T _h 5,832		Cs 5,765	
6-31G*(3df) HF		T _h 8,531		C ₁ 8,458	
6-31G*(3df) B3LYP		T _h 11,044		C ₁ 10,982	

Попри різноманітність знайдених структур для кластерів, питомі енергії зв'язку, обчислені всіма методами, є більшими для кластерів n = 12, ніж для n = 13 (що вказує на вищу стабільність кластерів з 12 мономерів), крім розрахунку AM1 для ZnS (який вказує на вищу стабільність кластера з 13 мономерів). Таким чином, для ZnO всі використані методи обчислень дають результати, які добре узгоджуються з мас-спектрами. Для ZnS результати обчислень напівемпіричним методом AM1 відповідають мас-спектру, а використані першопринципні методи — ні, тому для цього матеріалу треба застосовувати точніші методи або ширші базиси.

Таблиця 2.5. Обчислені структури і питомі енергії зв'язку для найнижчих за енергією ізомерів кластерів (ZnS)_n для n = 12, 13.

Матан общистония	Структура, симетрія і питома енергія зв'язку, еВ/моно				
метод оочислення	n = 12		n = 13		
AM1		C _{2v} 8,573		C ₃ 8,622	
6-31G*(3df) HF		T _h 7,305		C ₁ 7,257	
6-31G*(3df) B3LYP		T _h 8,690		C ₃ 8,659	

2.12 Квантово-хімічні обчислення структури "магічних" кластерів

Щоб підтвердити запропоновану в підрозділі 2.8 структуру вкладенооболонкових магічних кластерів ZnO, ми провели квантово-хімічні обчислення. Структури кластерів (ZnO)₁₂, (ZnO)₆₀, (ZnO)₁₆₈ та (ZnO)₃₆₀, оптимізовані на рівнях теорії MP2/6-31G, B3LYP/6-31G, HF/6-31G та AM1, відповідно, показані на Рис. 2.12. Найвищий рівень теорії, який використовувався для кожного кластера, був обмежений адекватним розрахунковим часом та можливостями програмного забезпечення. Нижче буде обговорено ступінь достовірності, який можна отримати на різних рівнях розрахунку. Точкова група симетрії всіх зображених на Рис. 2.12 вкладено-оболонкових структур — T_h.



 $(ZnO)_{360} = (ZnO)_{12} @ (ZnO)_{48} @ (ZnO)_{108} @ (ZnO)_{192}$

Рис. 2.12. Структури Т_h-симетричних (ZnO)₁₂, (ZnO)₆₀, (ZnO)₁₆₈ та (ZnO)₃₆₀, оптимізованих на рівнях теорії MP2/6-31G, B3LYP/6-31G, HF/6-31G та AM1, відповідно. Малюнки не в масштабі. Атоми Цинку показані як великі сірі кульки, Оксигену — як маленькі червоні.

Стаціонарні точки оптимізації геометрії були перевірені, чи є вони мінімумом енергії, чи сідловою точкою, шляхом аналізу коливальних частот. Всі частоти є дійсними для $(ZnO)_{12}$, отже, T_h -симетрична оболонка дійсно є точкою мінімуму PES для цього кластера. Уявні частоти були виявлені для T_h -симетричної структури $(ZnO)_{60}$. Тоді всі обмеження симетрії були зняті. Застосовуючи невеликі випадкові зміщення до всіх атомів, оптимізуючи геометрію, і повторюючи цю процедуру протягом декількох тисяч разів на обчислювальному рівні AM1, було

обрано кілька ізомерів низької енергії, а потім вони були оптимізовані на рівні ВЗLYP/6-31G. В такий спосіб було визначено структуру, яка має найнижчу повну енергію, назвемо її С₁-симетричною структурою. Вона має повну енергію на 234 меВ нижчу, ніж T_h -симетрична, і всі її коливальні частоти є дійсними, тому це дійсно є точка мінімуму PES даного кластера. Візуально вона схожа на відповідну T_h -симетричну структуру на Рис. 2.12, в чому можна переконатись у порівняльній Таблиці 2.6.

Таблиця 2.6. Структури кластера $(ZnO)_{60}$ та його частин, оболонок $(ZnO)_{12}$ та $(ZnO)_{48}$, оптимізовані на рівні теорії B3LYP/6-31G в межах точкової групи симетрії T_h (зліва) та без обмежень симетрії, тобто C_1 (справа). RMSD — значення середньо-квадратичного зміщення атомів (відмінність між структурами).

	T_{h}	RMSD, пм	C_1
(ZnO) ₆₀		22.1	
(ZnO) ₁₂		5.0	
(ZnO) ₄₈		20.6	

Деформація С₁-симетричної структури в порівнянні з початковою Т_ьсиметричною є досить малою: середньоквадратичне зміщення (RMSD) всіх атомів становить приблизно 22,1 пм. RMSD атомів внутрішньої та зовнішньої оболонок складають приблизно 5,0 пм і 20,6 пм, відповідно. Треба зазначити, що RMSD, розраховані за допомогою програми Chemcraft [95], не враховують зсув та обертання кластерів як ціле, а лише різницю між їхніми структурами. Таке структурне спотворення було пояснене [96*] ефектом Яна-Теллера — пониження симетрії усуває виродження основного стану і знижує енергію системи [97]. Дійсно, Т_ь-симетричний ізомер має трикратно вироджений енергетичний рівень найвищої заповненої молекулярної орбіталі (НОМО), який є основним електронним станом системи, тоді як С₁-симетричний ізомер має лише двократно вироджений рівень енергії НОМО (подробиці викладено в Табл. 2.7). В обох випадках, T_h- i C₁-симетричних ізомерів, НОМО локалізується в основному на атомах Оксигену зовнішньої оболонки (Рис. 2.13 показує ізоенергетичні поверхні НОМО ізомерів кластера (ZnO)60, оптимізовані в межах T_h і C₁ симетрій, побудовані за допомогою програмного забезпечення Chemcraft [95]), тому зміна виродження НОМО в основному пов'язана зі спотворенням структури зовнішньої оболонки. Слід зазначити, що, на відміну від недавніх розрахунків [76], де була виявлена C₂ симетрія "подвійно-бульбашкового" ("double-bouble") кластера (ZnO)₆₀, наша найнижча за енергією С₁-симетрична структура кластера (ZnO)₆₀ є дуже близькою до точкових груп симетрії С_i, C₃ і S₆ (Табл. 2.8): відповідні RMSD -0,27 пм, 0,22 пм і 0,41 пм. Оптимізація геометрії в рамках цих точкових груп дещо зменшує загальну енергію кластера (Табл. 2.8), але викликає появу уявних частот (Табл. 2.9).

Таблиця 2.7. Заселеності, енергії та симетрії молекулярних орбіталей (МО) ізомерів кластера (ZnO)₆₀ поблизу рівня енергії НОМО, розраховані в теорії В3LYP/6-31G. Вироджені енергії НОМО позначені жовтим кольором.

Номер	Заселе	Г	h	0	\mathbb{C}_1	0	2 _i	C	3	S	6
MO	ність	Енерг	Симе	Енерг	Симе	Енерг	Симе	Енерг	Симе	Енерг	Симе
		ія, еВ	трія	ія, еВ	трія	ія, еВ	трія	ія, еВ	трія	ія, еВ	трія
1133	occ.	-7,004	FG	-7,026	А	-7,026	AU	-7,023	Е	-7,023	EU
1134	occ.	-7,004	FG	-7,015	А	-7,015	AG	-7,015	А	-7,015	AG
1135	occ.	-7,004	FG	-6,999	А	-6,999	AU	-6,999	А	-6,996	AU
1136	occ.	-6,966	EU	-6,985	А	-6,985	AU	-6,982	Е	-6,982	EU
1137	occ.	-6,966	EU	-6,985	А	-6,982	AU	-6,982	Е	-6,982	EU
1138	occ.	<mark>-6,814</mark>	FG	-6,855	А	-6,852	AG	-6,852	А	<mark>-6,849</mark>	AG
1139	occ.	<mark>-6,814</mark>	FG	<mark>-6,852</mark>	А	<mark>-6,849</mark>	AG	<mark>-6,849</mark>	Е	<mark>-6,849</mark>	EG
1140	НОМО	<mark>-6,814</mark>	FG	<mark>-6,852</mark>	А	<mark>-6,849</mark>	AG	<mark>-6,849</mark>	Е	<mark>-6,849</mark>	EG
1141	LUMO	-3,206	AG	-3,306	А	-3,306	AG	-3,306	А	-3,306	AG
1142	unocc.	-2,484	FU	-2,544	А	-2,544	AU	-2,544	А	-2,542	AU
1143	unocc.	-2,484	FU	-2,542	А	-2,542	AU	-2,542	Е	-2,539	EU
1144	unocc.	-2,484	FU	-2,539	А	-2,539	AU	-2,542	Е	-2,539	EU



Рис. 2.13. Ізоенергетичні поверхні НОМО Т_h і С₁ симетричних ізомерів кластера (ZnO)₆₀. Сині кульки зображують атоми Цинку, червоні — Оксигену. Згенеровані НОМО представлені помаранчевими та фіолетовими ізоповерхнями.

Таблиця 2.8. Енергетичні зазори НОМО-LUMO, повні енергії ізомерів та різниці їхніх енергій відносно Т_h-симетричної структури.

	T _h	C ₁	Ci	C ₃	S_6	
HOMO-LUMO,	2 (09	2 5 4 6	2 5 4 2	2 5 4 2	2 5 4 2	
eB	3,008	3,340	3,343	3,343	3,343	
Енергія, На	-111265,61841	-111265,62702	-111265,62753	-111265,62748	-111265,62777	
Різниця енергій,	0	224	240	247	255	
меВ	U	-234	-248	-24/	-233	

Таблиця 2.9. Перші 16 коливальних частот аналізу Гессіана. Зміщення й обертання кластера позначено "*". Уявні частоти позначено "!". Поява уявної першої коливальної частоти в структурах C_i, C₃ і S₆ (позначена "?") може бути артефактом обчислень.

	T _h	C ₁	Ci	C ₃	S_6
Аналіз	-243,76 !	2,54*	-115,04 ! ?	176,79!?	-195,25 ! ?
Гессіана:	-40,45 !	2,38*	3,4*	23,4*	9,22*
список	-40,45 !	2,34*	2,39*	23,4*	9,22*
перших 16	-23,73 !	2,06*	2,17*	2,71*	2,36*
частот	-23,73 !	1,96*	1,85*	2,71*	2,36*
	-23,73 !	1,89*	1,69*	2,18*	2,13*
	6,13*	39,23	23,71	39,96	25,93
	6,13*	39,63	38,14	39,96	35,31
	6,13*	42,79	39,04	42,85	35,31
	1,81*	45,29	42,85	43,41	44,86
	1,81*	45,81	43,42	43,41	44,86
	1,81*	46,03	44,6	43,66	45,2
	15,75	51,36	44,95	49,09	47,78
	15,75	51,51	51,41	50,98	47,78
	15,75	53,04	51,76	50,98	51,68
	22,37	56,16	53,43	55,95	51,68

Тут варто прокоментувати результати розрахунків [73, 63], які не встановили цибулиноподібну структуру як найбільш стабільний ізомер для (ZnO)₆₀. Напевно, ті результати були спричинені неоптимальним розташуванням оболонок. На Рис. 2.14 показано порівняння структур цього кластера, запропонованих нами [62*] і в роботі [73].



Рис. 2.14. Порівняння вкладено-оболонкових ізомерів (ZnO)₆₀: зліва — запропонована нами структура [62*], справа — [73].

На верхній панелі Рис. 2.14 показані цибулиноподібні структури кластера $(ZnO)_{60}$, які складаються з двох концентричних оболонок $(ZnO)_{12}$ і $(ZnO)_{48}$, але з різною орієнтацією внутрішніх оболонок. Показані структури оптимізовані на рівні теорії B3LYP/6-31G в симетрії Т_ь. Картинки на нижній панелі показують внутрішню та зовнішню оболонки поокремо, розташовані вертикально одна над одною для наочності представлення. Запропонована нами (верхня ліва) структура складена так, щоб суміжні атоми чотирикутних граней внутрішньої та зовнішньої оболонок були різні (чергувались), наприклад, Zn1 та O2 на лівих зображеннях. Така конструкція сприяє тісному гетерозв'язку між оболонками, тим самим загальну енергію кластера. Натомість, в правій зменшуючи структурі, запропонованій в роботі [73], а пізніше використаній в роботі [63], оболонки розташовані так, що однотипні атоми різних оболонок виявляються поряд, як наприклад О1 та О2, тим самим створюючи енергетично-невигідний гомозв'язок. Тому ізомер (ZnO)60, показаний на правій панелі, виявляється "роздутим" у порівнянні з лівим ізомером і має вищу повну енергію (Табл. 2.10).

Табл. 2.10. Обчислена різниця повних енергій ізомерів кластера (ZnO)₆₀: вкладенооболонкового [62*], цибулиноподібного та содалітного [73].

	Наша вкладено-оболонкова	Ізомери [73]		
Обмеження	структура [62*] (Рис. 2.14,	Цибулиноподібна	Содалітна	
симетрії	зліва)	структура (Рис.	сруктура	
		2.14, справа)	(Рис. 2.15)	
T _h	0	6,076 eB		
C1	-0,234 eB	6,025 eB	5,521 eB	

Наші розрахунки на рівні теорії ВЗLYP/6-31G показують, що запропонована нами вкладено-оболонкова структура кластера (ZnO)₆₀ має повну енергію на 6.076 еВ нижчу за повну енергію Т_h-симетричної цибулиноподібної структури, запропонованої в [73], і вона на 5,521 еВ нижча за повну енергію структури

содаліту (Рис. 2.15), яка була визначена як найстабільніший ізомер кластера (ZnO)₆₀ в [73, 63]. Іншими словами, наші розрахунки підтверджують висновки цих авторів в тій частині, що содалітна структура є більш стійкою, ніж їхня цибулиноподібна структура, але наша вкладено-оболонкова структура, яка побудована з тих самих оболонок, але інакше орієнтованих, є значно стабільнішою, ніж будь-яка із зазначених. Більше за те, наша структура при пониженні симетрії до C_1 має ще нижчу повну енергію, як вказано вище.



Рис. 2.15. Содалітна структура (ZnO)₆₀, запропонована в роботі [73], оптимізована нами на рівні B3LYP/6-31G.

Щоб оцінити стабільність ізомерів (ZnO)₆₀ у порівнянні зі структурою об'ємного матеріалу, ми оптимізували геометрію фрагментів об'ємної структури (вюртциту) такої ж кількості атомів і виявили, що вкладено-оболонковий ізомер (С₁-симетричний) має приблизно на 10,6 еВ нижчу повну енергію на рівні теорії HF/6-31G, отже, він значно стабільніший, ніж структура вюртциту для такого

розміру кластерів ZnO. Треба зазначити, що велика увага була приділена пошуку оптимальної "вирізки" фрагмента з об'ємної вюртцитної гратки. По-перше, ми провели оцінку тисяч випадково-центрованих та довільно-еліптичних вирізок за кількістю зв'язків Zn-O, що залишалися в межах кожного фрагмента, і лише фрагменти, що мали максимальну кількість зв'язків, були обрані для оптимізації геометрії AM1. Тоді геометрію фрагментів, що мали найнижчу повну енергію AM1, було оптимізовано *ab initio*, і таким чином був визначений фрагмент з найнижчою повною енергією HF/6-31G, показаний на Puc. 2.16.



Рис. 2.16. Структура фрагмента об'ємної вюртцитної гратки, що містить 60 пар атомів ZnO, вирізана зі збереженням максимальної кількості зв'язків Zn-O (зліва), та вона ж після оптимізації геометрії на рівні теорії HF/6-31G (справа). Використано такі константи вюртцитної ґратки ZnO: а = 0,325 нм, с = 0,52 нм, u = 0,382 [98].

Звільнення (ZnO)₁₂ від обмежень симетрії та застосування тієї ж процедури оптимізації після випадкових зміщень атомів не виявляє нижчої за енергією структури в межах точності розрахунків. RMSD C₁-симетричної структури відносно T_h -симетричної складає лише 0,02 пм, а рівень енергії НОМО залишається тричі виродженим. Таким чином, (ZnO)₁₂ не підлягає деформації Яна-Теллера, швидше за все, через високу симетрію, аналогічно фулерену C₆₀. Хоча T_h -симетрична вкладено-оболонкова структура кластера (ZnO)₁₆₈, показана на Рис. 2.12, була виявлена як стаціонарна точка PES, аналіз коливальних частот виявив уявну частоту. Тому ми виконали пошук мінімуму PES, використовуючи ту саму процедуру, що описана вище для (ZnO)₆₀: робили невеликі випадкові зміщення всіх атомів, оптимізацію геометрії та повторення цієї процедури кілька сотень разів, використовуючи метод AM1. Несподівано, найнижча за енергією структура виявилась в групі точкової симетрії T, і вона на 70 меВ нижча за енергією (використовуючи метод HF/6-31G), ніж T_h-симетрична структура. RMSD всіх її атомів відносно структури T_h становить 33,9 пм. RMSD внутрішньої (ZnO)₁₂, проміжної (ZnO)₄₈ та зовнішньої (ZnO)₁₀₈ оболонок становить 10,4 пм, 32,3 пм і 36,2 пм, відповідно, тобто, аналогічно до (ZnO)₆₀, спотвореною є переважно зовнішня оболонка. Загалом невелике спотворення кластера (ZnO)₁₆₈ після перетворення його симетрії з T_h до T можна візуально оцінити з Таблиці 2.11.

Ab initio розрахунок кластерів (ZnO)₃₆₀ є непосильним завданням для застосованого в даній роботі програмного забезпечення (хоча таке завдання вимагатиме практично недосяжних нині обчислювальних ресурсів в будь-якому разі), тому ми використовували лише напівемпіричний метод AM1. Та ж сама процедура оптимізації геометрії після випадкових зміщень атомів була повторена приблизно сто разів, і була виявлена C₁-симетрична структура, яка має на 17 еВ нижчу енергію, ніж T_h-симетрична. RMSD всіх її атомів у порівнянні зі структурою T_h становить 56.3 пм, а RMSD оболонок становить 43,5 пм, 53,2 пм, 53,3 пм і 52,9 пм для оболонок (ZnO)₁₂, (ZnO)₄₈, (ZnO)₁₀₈ і (ZnO)₁₉₂, відповідно. Більші значення RMSD та більша енергетична різниця між T_h-і C₁-симетричними структурами у порівнянні з кластерами (ZnO)₆₀ та (ZnO)₁₆₈, швидше за все, обумовлені використаним методом обчислень AM1, який є доволі грубим. Проте геометрія кластера, а саме, форма його складових оболонок, істотно не змінилась при зниженні симетрії (див. Табл. 2.12).

Таблиця 2.11. Структури ізомерів кластера (ZnO)₁₆₈ та їхніх фрагментів (оболонок (ZnO)₁₂, (ZnO)₄₈ і (ZnO)₁₀₈), оптимізовані на рівні теорії HF/6-31G, симетрії T_h (зліва) і T (справа).

	T _h	RMSD, пм	Т
(ZnO) ₁₆₈		33,9	
(ZnO) ₁₂		10,4	
(ZnO) ₄₈		32,3	
(ZnO) ₁₀₈		36,2	

Таблиця 2.12. У лівому стовпчику показані структури кластера (ZnO)₃₆₀ та його складових, оболонок (ZnO)₁₂, (ZnO)₄₈, (ZnO)₁₀₈ і (ZnO)₁₉₂, оптимізовані методом AM1 в межах T_h симетрії. Відповідні структури без обмежень симетрії, позначені C₁, показані справа.

	T _h	RMSD, пм	C1
(ZnO) ₃₆₀		56,3	
(ZnO) ₁₂		43,5	
(ZnO) ₄₈		53,2	
(ZnO) ₁₀₈		53,3	
(ZnO) ₁₉₂		52,9	

2.13 Ентальпія атомізації

Ентальпія атомізації (ЕА) - це енергія, необхідна для відокремлення всіх атомів кластера. Оскільки вона є нормованою на кількість атомів або мономерів, то ЕА є концептуально найпростішою характеристикою, за допомогою якої можна порівнювати кластери різного складу (різної кількості атомів) щодо їхньої стійкості. ЕА на пару ZnO для вкладено-оболонкових кластерів ZnO, розрахованих з використанням найвищого можливого рівня теорій, наведені в Табл. 2.13. Звичайно, можна порівнювати між собою лише ті результати, які обчислено на одному й тому ж рівні теорії. Можна зробити наступні висновки. Для кластерів, складених з 12, 60 і 168 пар ZnO, EA зростає, коли кількість оболонок зростає як при розрахунках НF, так і DFT, але EA залишається майже сталою при використанні напівемпіричного методу. Тоді, якщо розглядати *ab initio* як надійніші методи, ми можемо передбачити ще більшу стабільність кластера (ZnO)₃₆₀ у порівнянні з меншими, оскільки результати обчислення його енергії напівемпіричним методом є аналогічні результатам для менших кластерів. Крім того, всі методи показують, що (ZnO)₁₂ є менш стійким, ніж більші багатошарові кластери, що частково пояснює, чому (ZnO)₁₂ є "магічним" за розрахунками, але не є таким у реальних мас-спектрах.

Також можна оцінити ступінь достовірності, який можна отримати на різних рівнях розрахунку. Для одношарового кластера $(ZnO)_{12}$ усі методи працюють добре, хоча вони демонструють значно різну ентальпію атомізації, тому для їхньої оцінки необхідні відповідні експериментальні дані. Для багатошарових кластерів, що складаються зі значно більшої кількості атомів, метод MP2 надзвичайно виснажливий щодо обчислювальних ресурсів і часу, і тому він практично незастосовний навіть для кластера $(ZnO)_{60}$. Напівемпіричний метод AM1 найшвидший, найменш вимогливий у ресурсах і, таким чином, застосовний від найменшого до найбільших кластерів, - чітко демонструє більш високу стабільність (нижча загальна енергія) для кластерів пониженої симетрії (ефект Яна-Теллера), так само як це показує метод B3LYP/6-31G. Але AM1 може (іноді)

100

сходитись до дивних структур, які виявляються очевидно нестійкими при перевірці методами HF або DFT. Таким чином, результати AM1 можуть бути використані для швидкої попередньої оцінки енергії кластерів, але їх потрібно перевіряти (якщо можливо!) методами вищого рівня. Метод HF/6-31G демонструє приблизно однакову енергію для T_h і C_1 структур, тому навряд чи виявляє ефект Яна-Теллера як зменшення енергії, але чітко вказує на нестабільну геометрію високої симетрії (T_h) наявністю уявних частот. Аналіз коливальних частот на рівні AM1 не виявляє уявних частот для високосиметричних ізомерів (T_h), тому тут цей метод мало придатний.

Кластер	Обмеження симетрії	Ентальпія атомізації на пару ZnO, eB			
		AM1	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	MP2/6-31G
(ZnO) ₁₂	T _h	5,832	7,612	9,686	17,172
	C_1	5,832	7,612	9,686	17,172
(ZnO) ₆₀	T_h	5,821	8,322 !	10,375 !	
	C_1	5,848	8,322	10,379	
(ZnO) ₁₆₈	T _h	5,800	8,604 !		
	C_1	5,844	8,605		
(ZnO) ₃₆₀	T _h	5,785			
	C_1	5,832			

Таблиця 2.13. Ентальпія атомізації вкладено-оболонкових кластерів ZnO.

! позначає структури, для яких виявлено уявні частоти.

2.14 Довжини зв'язків у кластерах

Окрім того, що різні методи розрахунку завершуються різними значеннями енергії кластера, вони також показують різні довжини зв'язків (див. Таблицю 2.14, в якій наведено довжини зв'язків у T_h -симетричному (ZnO)₁₂ кластері, розраховані за допомогою HF, B3LYP DFT і MP2, з використанням різних наборів базисних функцій 3-21G, 6-31G і 6-31G(3df), а також напівемпіричним методом AM1).

Отже, для вивчення змін довжин зв'язків при зростанні кількості оболонок, треба використовувати один і той же метод розрахунку для всіх досліджуваних кластерів. Результати HF/6-31G отримано для кластерів з 12, 60 і 168 пар ZnO, і на Рис. 2.17 показано розподіли довжини зв'язків Zn-O для вкладено-оболонкових ізомерів цих кластерів T_h симетрії та пониженої симетрії, а також для фрагмента кристалічної вюртцитної ґратки з 60 пар ZnO і його оптимізованої геометрії.

Таблиця 2.14. Довжини зв'язків у Т_h-симетричному (ZnO)₁₂ кластері, розраховані на різних рівнях теорії.

		Довжини зв'язків Zn-O, пм			
Рівень теорії	Базисний набір	Ребро між чотирикутником і шестикутником	Ребро між двома шестикутниками		
AM1		204,6	198,2		
HF		188,7	182,3		
B3LYP	3-21G	187,4	180,0		
MP2		189,8	182,8		
HF		194,8	187,1		
B3LYP	6-31G	195,0	186,5		
MP2		197,3	188,8		
HF		193,7	185,7		
B3LYP	6-31G(3df)	193,9	185,2		
MP2		192,3	183,5		



Рис. 2.17. 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)₆₀ вюртцит", відповідає фрагменту з 60 пар ZnO, який був вирізаний з об'ємної структури вюртцитного кристалу ZnO, а результат оптимізації його геометрії, позначений як "(ZnO)₆₀ вюртцит релаксований", відображено на третій зверху панелі.

Перша очевидна особливість на Рис. 2.17 - це гострий основний пік приблизно на 0,194 - 0,198 нм на всіх графіках, за винятком оптимізованої структури фрагмента вюртциту. Цей пік відповідає довжині зв'язків Zn-O в об'ємній структурі вюртциту, і це є найбільш розповсюджена довжина зв'язку Zn-O у всіх цих кластерах. Треба вказати, що було несподіванкою виявити значення цієї величини для кластерів меншим, ніж для об'ємного матеріалу, бо, як правило, чим менша частинка, тим більша міжатомна відстань у ній [20]. Але в нашому

випадку ми маємо справу не з частинками, а з кластерами, і вони відрізняються структурною будовою від об'ємного матеріалу, що і спричиняє коротші зв'язки. Оптимізована геометрія фрагмента вюртцитної структури має дуже широкий розподіл довжин зв'язків, який означає, що багато зв'язків мають неоптимальну довжину, а це пояснює значно вищу повну енергію цієї структури, що було зазначено вище.

Другою особливістю на Рис. 2.17 є зв'язки довжиною близько 0,23 нм, що є міжоболонковою відстанню у вкладено-оболонкових T_h -симетричних кластерах. Такі довгі (у порівнянні з довжиною зв'язків об'ємного матеріалу) зв'язки є енергетично невигідними, тому кількість цих зв'язків є значно меншою в структурах пониженої симетрії — C_1 -симетричній (ZnO)₆₀ та Т-симетричній (ZnO)₁₆₈,— які мають багато міжоболонкових зв'язків довжиною близько 0,21 - 0,22 нм.

Третя особливість, на яку можна вказати, — це 1/3 зв'язків кластера (ZnO)₁₂ довжиною 0,187 нм — ребра між шестикутниками. Такі зв'язки є набагато коротшими, ніж оптимальна міжатомна довжина у вюртцитній ґратці оксиду цинку. Це пояснює зниження стабільності цього кластера у порівнянні з великими вкладено-оболонковими кластерами, де відносна кількість таких зв'язків менша.

Розподіли всіх відстаней Zn-O, O-O та Zn-Zn у вищеперелічених ізомерах, оптимізованих на рівні HF/6-31G, показані на Рис. 2.18, Рис. 2.19 та Рис. 2.20, відповідно. Ці розрахункові «відбитки пальців» можуть бути використані для ідентифікації кластерів за допомогою експериментальних даних тонкої структури рентгенівського поглинання (XAFS), коли такі дані зможуть бути виміряні для кластерів ZnO цього діапазону (діаметром від 1 до 2 нм). Донині відомі дані XAFS для ZnO [99] стосуються більших кластерів і частинок.

104



Рис. 2.18. Розподіли відстаней Zn-O в ізомерах (ZnO)₁₂, (ZnO)₆₀ і (ZnO)₁₆₈.



Рис. 2.19. Розподіли відстаней О-О в ізомерах (ZnO)₁₂, (ZnO)₆₀ і (ZnO)₁₆₈.



Рис. 2.20. Розподіли відстаней Zn-Zn в ізомерах (ZnO)₁₂, (ZnO)₆₀ і (ZnO)₁₆₈.

2.15 Структура кластера (ZnO)34

Поява "магічного" кластера з 34 мономерів у мас-спектрі ZnO не є дивною, оскільки ZnO належить до групи II-VI, для якої була знайдена загальна тенденція утворення "магічних" кластерів при цьому числі [18]. Тому нами було висловлено припущення [61*], що структура кластера (ZnO)₃₄ може бути такою ж як і (CdSe)₃₄, де оболонка (CdSe)₂₈ містить всередині призму (CdSe)₆ [12].

Проте в роботі [16] було запропоновано декілька інших ізомерів кластера (ZnO)₃₄, виконано квантово-хімічні обчисленна їхньої енергії та зроблено висновок, що найстабільнішим ізомером (мінімум повної енергії) є порожня оболонка симетрії C₃. Ми провели обчислення ізомерів, запропонованих [16], різними методами [23*], і показали, що висновок щодо структури кластера (ZnO)₃₄ не є однозначним, а сильно залежить від обраного метода обчислень. Результати наших обчислень наведено на Рис. 2.21. Там же наведено результати з роботи [16]

для порівняння. Деякі з наших обчислень виконано в програмі Gaussian в Тохоку Університеті (позначено на рисунку). По перше, видно, що результати обчислень в базисі 3-21G сильно відрізняються від решти. Напівемпіричний метод AM1 також дає великий розкид отриманих значень у порівнянні з *ab initio* методами, але цікаво, що для порожніх оболонок (ізомери 1-5, 8-12, 14, 16 в позначенні [16]), його результати дуже схожі на результати першопринципних методів. Для ізомерів 6, 7, 13 і 15 нами додатково виявлено різні стабільні структури: оболонко-подібні (як в роботі [16]) і плоскі ("сплющені" оболонки, по суті, пластинки, а в термінах розділу 5 — нанопластинки, platelets). Різні методи по різному оцінюють внесок "сплющеності" кластера.



Рис. 2.21. Перевищення повної енергії ізомерів кластера (ZnO)₃₄ над енергією найстабільнішого ізомера, обчислені напівемпіричним методом AM1 і різними методами з перших принципів. Номери ізомерів згідно [16].

Якщо вилучити з розгляду результати АМ1 і 3-21G як найменш достовірні, то можна ретельнише порівняти *ab initio* методи (Рис. 2.22). Знову ж, для порожніх оболонок всі результати подібні, а для заповнених і плоских — різні. Важливо звернути увагу, що всі застосовані нами *ab initio* методи оцінюють енергію ізомера, подібного до (CdSe)₃₄ [12] (це ізомер номер 18), "краще" (тобто, показують його енергію нижчою), ніж в роботі [16]. Те ж саме стосується іншого заповнено-оболонкового ізомера номер 17. DFT методи показують, що плоскі ізомери 6, 7, 13, 15 енергетично вигідніші, ніж їхні оболонкові аналоги, а метод HF висновок. В недавній роботі лає протилежний [21] енергетично найвигіднішою названо порожню оболонку.

Загалом, лише експериментальні дослідження "магічних" кластерів (ZnO)₃₄ можуть розв'язати питання його структури.



Рис. 2.22. Обчислені *ab initio* перевищення повної енергії ізомерів кластера (ZnO)₃₄ над енергією найстабільнішого ізомера. Номери ізомерів згідно з [16].
2.16 Структура кластера (ZnO)78

Структура "магічного" кластера (ZnO)₇₈ поки не ясна. Можливо, він складається з шести кластерів (ZnO)₁₂, зв'язаних додатковими шістьма парами ZnO, або з шести кластерів (ZnO)₁₄ з шістьма спільними парами ZnO, або з шести кластерів (ZnO)₁₃, які є особливо стійкими для інших сполук групи II-VI [18]. Найнижчий за енергією знайдений нами ізомер цього кластера [100*-102*], оптимізований напівемпіричним методом AM1, показано на Рис. 2.23. Він побудований як оболонка (ZnO)₁₄ вкладена в оболонку (ZnO)₆₄. Його обчислена енергія зв'язку дорівнює 5,89 еВ. Треба вказати, що в недавній роботі [21] енергетично найвигіднішим названо вкладено-оболонковий ізомер (ZnO)₁₈@(ZnO)₆₀.



Рис. 2.23. Структура ізомера кластера (ZnO)78, оптимізована методом AM1.

2.17 Модель зародкоутворення тетраподів ZnO

Морфологія тетраподів [103] добре відома серед різноманіття наноструктур ZnO [104]. Як правило, тетраподи мають вюртцитну кристалічну структуру "ніг", в яких інколи бувають включення структури цинкової обманки [105]. В літературі було запропоновано декілька моделей, що пояснюють зародкоутвонення (нуклеацію) тетраподів. Всі моделі передбачають мультидвійникування кристалічного ядра, але різні моделі наполягають на різній структурі цього ядра: вюртцит [106-109], цинкова обманка [110-112] або "гексагональні зерна" [113]. Проте, жодні дані про кластери ZnO не вказують на існування кристалічної структури для кластерів, що складаються з менш як декілька десятків атомів.

Виходячи з симетрії "магічних" вкладено-оболонкових кластерів, зокрема, (ZnO)₁₆₈, ми вважаємо, що вони можуть бути зародками, з яких ростуть тетраподи ZnO (Рис. 2.24).



Рис. 2.24. Схема зародкоутворення тетраподів. Для наочності октаедрична форма ядра тетрапода — кластер (ZnO)₁₆₈ — окреслена на рисунку тетрапода чорними лініями, а атоми її вершин ("квадрати") позначено зеленим кольором.

Пояснимо цю ідею [114*, 115*]. Оскільки шестикутники (ZnO)₃, які утворюють трикутні грані кластерів, енергетично вигідніші, ніж чотирикутники (ZnO)₂, які утворюють "квадрати" на вершинах кластерів [65, 70], ріст кластерів швидше можна очікувати на гранях, ніж на вершинах, і таким чином може бути ініційоване утворення "ніг" тетрапода. Дивлячись вздовж нормалі до центра грані, розташування шестикутників вкладених оболонок відповідає впорядкуванню атомів вздовж осі C у вюртцитній гратці, хоча оболонки не настільки "гофровані", як структура вюртцита, коли ми дивимося перпендикулярно до осі (Табл. 2.15). Проте T_h-симетричні кластери, розглянуті вище та запропоновані в інших роботах [21, 74, 75], мають 8 еквівалентних граней, тому вони призведуть до 8 еквівалентних напрямків росту. Але в тетраподів є лише 4 "ноги". Отже, має бути певне пониження симетрії кластерів. Описане вище пониження симетрії кластерів.

(ZnO)₁₆₈ від Т_h до Т — це саме те, що потрібно: Т-симетричний (ZnO)₁₆₈ кластер (Табл. 2.11) має 4 еквівалентні опуклі й 4 еквівалентні увігнуті грані.

Таблиця 2.15. Розташування шестикутників фрагмента вкладено-оболонкового кластера (ZnO)₁₆₈ симетрії Т (вид уздовж і впоперек до нормалі до центра грані кластера) та фрагмент вюртцитної ґратки (вздовж і перпендикулярно осі *C*).



* Кути огляду дещо нахилені для ясності зображення.

Щоб перевірити придатність граней до росту на них вюртцитних "ніг", ми порівняли енергію зв'язування адсорбованих кілець (ZnO)₃, розглядаючи їх як перший крок до утворення "ніг", з увігнутими й з випуклими гранями кластера. Заморожуванням кластера й оптимізацією геометрії чотирьох симетрично адсорбованих кілець (ZnO)₃ з використанням методу HF/6-31G, ми виявили, що енергія зв'язку кільця (ZnO)₃ до ввігнутої грані на 1,35 еВ вища, ніж до опуклої. Це доводить, що знижена симетрія вкладено-оболонкового кластера (ZnO)₁₆₈ дійсно забезпечує 4 еквівалентних переважних напрямки росту. Отже, цей кластер може ініціювати утворення тетраподу. Проте ми не можемо виключити, що спочатку на кластері буде сформовано ще одна чи декілька замкнутих оболонок, і лише після того почне утворюватись тетрапод, тому що ще дуже мало що відомо про (ZnO)₃₆₀ і більші багатооболонкові кластери.

2.18 Кути між "ногами" тетраподів

Деформація вкладено-оболонкових кластерів може пояснити експериментально спостережувану варіацію кутів між "ногами" тетраподів [103, 106, 109, 111, 113].

Ідеальні тетраподи повинні мати кути між "ногами" приблизно рівні 109,5° — це кути між нормалями до граней правильного тетраедра. Але реальні тетраподи мають певний розподіл цих кутів. На Рис. 2.25 показано розподіл кутів, обчислений за даними [103]. В роботі [111] наведено інші розподіли кутів, показані на Рис. 2.26. В роботі [113] детального розподілу кутів не наводять, але зазначають, що було отримано широкий розподіл кутів між 95° і 125°, але кутів близько 130°, як в роботі [111], автори не спостерігали.

Ми запропонували ідею [62*, 114*-116*], що розподіл кутів може задаватись відносною орієнтацією шестикутників (як елементарних площадок росту) на гранях кластерів на початку формування тетраподів (коли починають формуватись їхні "ноги"). Для перевірки цього припущення було виконане обчислення можливих кутів (розподіл кутів) для Т-симетричного кластера (ZnO)₁₆₈, Результат

112

обчислення наведено на Рис. 2.27. Видно схожість обчисленого розподілу з експериментальним (Рис. 2.25): ширина розподілу однакова (від 94° до 122° в експерименті та від 93° до 124° в розрахунку), є дві характерні групи кутів (близько 97° і 115° в експерименті та близько 97° і 110° в обчисленні). Таким чином, можна стверджувати, що кути між "ногами" тетраподів відображають деформацію їхнього ядра, яку ми виявили обчисленнями з перших принципів.



Рис. 2.25. Розподіл кутів між ногами тетраподів, обчислений за експериментальними даними [103].

Зважаючи на подібність "магічних" кластерів сполук групи A₂B₆ [18], можна поширити запропоновану модель зародкоутворення тетраподів ZnO на інші сполуки групи, а саме ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, тетраподо-подібні структури для яких також відомі [117-121].



Рис. 2.26. Розподіл кутів між ногами тетраподів, наведений в роботі [111].



Рис. 2.27. Розрахований розподіл кутів між "ногами" тетраподів.

2.19 Інші підтвердження існування "магічних" кластерів ZnO

Треба додати, що інші дослідники спостерігали свідчення існування виявлених нами "магічних" кластерів ZnO. В роботі [122] досліджували ріст наночастинок ZnO і спостерігали дуже малі кластери ZnO середнього радіусу приблизно 7 Å, що, як вказали автори, відповідає приблизно 60 молекулярним одиницям ZnO. В роботі [123] вивчали нуклеацію наночастинок ZnO і знайшли плато в спектрах поглинання при 306-308 нм, яке пов'язали з середнім діаметром частинок ZnO близьким до 2,6 нм, що дуже близько до розміру кластера (ZnO)₃₆₀ (Табл. 2.1). Сферичні кластери такого ж розміру, приблизно 2,5 нм, були виявлені домінантними після осадження на золоті або вуглецеві підкладки, хоча структура таких кластерів була визначена авторами як цинкова обманка [124] (щоправда, це було після відпалу при 470 К і дії електронного променя ТЕМ, а обидва такі впливи могли змінити структуру кластерів). В роботі [113] запропонували модель росту з фулереноподібного кластера до тетраедра нанометрового розміру, однак, не конкретизували ні структури зародкового фулереноподібного кластера, ні моделі росту. Варто зазначити, що подібне перетворення вуглецевих цибулин на алмази добре відоме [19].

Висновки розділу 2

Пероксид цинку запропоновано як прекурсор для формування кластерів ZnO методом лазерної абляції. Виявлено переваги прекурсора ZnO₂ над типово використовуваним прекурсором ZnO, та підтверджено це експериментально. Запропонований прекурсор може бути корисним для формування інших наноструктур ZnO.

Експериментально виявлено кластери підвищеної стабільності у серіях кластерів ZnO і показано, що добавка алкіламіну до відповідного прекурсора суттєво підвищує поширеність сформованих лазерною абляцією "магічних" кластерів, що дозволило надійно ідентифікувати досі невідомі "магічні" кластери ZnO, а саме (ZnO)₃₄, (ZnO)₆₀, (ZnO)₇₈ і (ZnO)₁₆₈. Зроблено припущення, що алкіламіни мають роль каталізатора при утворенні "магічних" кластерів. Можна очікувати, що такий каталізатор допоможе розробити методи утворення цих кластерів у масовій кількості.

Запропоновано серію вкладених оболонок для опису "магічних"кластерів ZnO. Експериментальні результати мас-спектрометрії, а саме "магічні" числа 12, 60 і 168, вкладаються в запропоновану математичну модель кластерів, побудованих як концентричні многогранники Голдберга. Такий ідеальний збіг практично виключає можливість інших структурних мотивів для цих "магічних" кластерів. Оболонки класифіковано також в системі многогранників Конвея. Передбачено склад і структуру нових, досі не виявлених "магічних" кластерів оксиду цинку (360, 660, ...).

Запропоновано критерій, а саме, кореляція поширеності кластерів в масспектрі та їхніх розрахованих енергій зв'язку, для раціонального вибору квантовохімічного методу обчислень. У випадку кластерів $(ZnO)_n$ і $(ZnS)_n$ при n = 12 і 13 показано достовірність результатів напівемпіричних розрахунків методом AM1 як для кластерів оксиду цинку, так і для сульфіду цинку. Методи 6-31G*(3df) HF і 6-31G*(3df) B3LYP також проходять випробування достовірності для випадку ZnO, але ці методи для кластерів ZnS не задовольняють запропонованому критерію.

116

Отже, для обчислювальних досліджень наноструктур сульфіду цинку потрібно використовувати більш досконалі методи.

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

Квантово-хімічними обчисленнями з перших принципів підтверджено стабільність запропонованих вкладенооболонкових кластерів та виявлено деталі їхньої структури: багатооболонкові кластери підлягають деформації Яна-Теллера. Ці кластери пониженої симетрія, зокрема (ZnO)₁₆₈, структурно відповідають ядрам відомих тетраподів ZnO: вони мають тетраедричну симетрію напрямків переважного росту. Більш того, розташування атомів на їхніх гранях узгоджується зі структурою кристалу вюртциту, яка є типовою структурою "ніг" тетраподів. Таким чином показано перехід від стабільних атомарних кластерів до конкретних наноструктур, а саме, тетраподів з атомарною точністю.

Різноманіття "магічних" кластерів, а також стабільність відносно великих кластерів (ZnO)₆₀ і (ZnO)₁₆₈ відкриває широкі можливості для практичного застосування таких кластерів, зокрема там, де необхідна атомарна точність складу і структури нанооб'єктів, наприклад, в задачах, де регулярне впорядкування наночастинок є необхідним.

РОЗДІЛ З. КЛАСТЕРИ Si, Ge

3.1 Лазерно-індукована кластеризація тетрайодиду кремнію

Малі кремнієві кластери є предметом досліджень протягом багатьох років, оскільки їхні електронні та оптичні властивості відрізняються від властивостей об'ємного матеріалу. Безумовно, кремній і наноструктури з нього є важливими для напівпровідникових галузей.

Є інтерес до кластерів кремнію і з боку хімії. Після відкриття ацетилену (НС≡СН) та бензолу ((СН)₆) у прогопланетних туманностях при потужному ультрафіолетовому іонізуючому випромінюванні, значні зусилля були спрямовані на дослідження полімеризації іонізованого ацетилену до катіона бензольного радикалу [125-134]. Аналогічно до хімії вуглецю, динаміка кластеризації від дисиліну (disilyne, HSi≡SiH) до гексасилабензолу ((SiH)₆) є цікавою для хімії кремнію. Однак синтез самого дисиліну був проблемним питанням для хімії кремнію. Відповідно до правила кратних зв'язків [135, 136], елементи з основним квантовим числом, що дорівнює або більше ніж три, не здатні утворювати подвійні та потрійні зв'язки через значне відштовхування Паулі між електронами внутрішніх оболонок. Синтез у 2004 році стабільного дисиліну, з формально потрійним зв'язком Si≡Si став віхою як для хімії кремнію, так і для багатозв'язкової хімії [137, 138]. У процесі цього синтезу ключову роль відіграє видалення брому з 2,2,3,3тетрабромтетрасилану.

Таким чином, вартими дослідження є динаміка кластеризації галогеніду кремнію при видаленні галогену. Кластери кремнію без пасивації (термінування), створені при лазерному випаровуванні, містять кільця Si₃ та Si₄ [139]. Такі кільця сильно напружені й менш стійкі, ніж кільця Si₅ та Si₆. Використовуючи насичений кремній, полімеризація дасть стійкі кластери з менш напруженими ковалентними зв'язками навіть у малих кластерах.

Як показано в попередньому розділі, поєднання мас-спектрометрії з квантовохімічними обчисленнями для дослідження динаміки лазерно-індукованої кластеризації дозволяє суттєво розвинути знання про вільні кластери в газовій фазі. У цьому підрозділі описано дослідження динаміки кластеризації SiI₄ за допомогою мас-спектрометрії продуктів лазерної абляції та DFT-розрахунків [140*-143*]. Причинами вибору SiI₄ з поміж різних галогенідів кремнію є те, що (1) SiI₄ є твердим при кімнатній температурі — це суттєво спрощує експеримент мас-спектрометрії; (2) міцність зв'язку Si-I є низькою (70 ккал/моль у SiI₄) [144, 145]. В прикладному аспекті, цікавою є можливість виготовлення напівпровідникового кремнію високої чистоти з SiI₄ [146]. На додачу до слабкого зв'язку Si-I, наведені нижче характеристики натякають на слабкий вплив йоду на геометрію кремнієвого "остову": (1) ван-дер-Ваальсівський радіус йоду (1,98 Å) близький до відповідного радіуса кремнію (2,10 Å); (2) довжина зв'язків Si-I (2,43 Å в SiI₄ [147]) порівнянна з відстанню Si-Si (2,34 Å в Si₂H₆ [148]). Динаміка кластеризації кремнію, пасивованого воднем, широко вивчалася раніше завдяки концептуально простій структурі таких кластерів [144, 149]. Проте, до наших робіт [142*, 143*] не проводилося жодних досліджень кластерів кремнію, пасивованих йодом. Дослідження галогенідів кремнію обмежені насиченими лінійними Si₄X₁₀ (X = F, Cl, Br) [150, 151] та галогенованими циклопентасиланами [152].

Отже, далі наведено результати мас-спектрометричних досліджень кластерів субйодидів кремнію, отриманих лазерною абляцією, та результати *ab initio* розрахунків їхніх структур.

3.1.1 Мас-спектрометрія кластерів кремнію, пасивованих йодом

Загалом, методика отримання і дослідження кластерів кремнію була схожа на описану в попередньому розділі для кластерів оксиду цинку. Кластери субйодидів кремнію утворювались при лазерній абляції кристалічного порошку тетрайодиду кремнію (SiI₄) в часопрольотному мас-спектрометрі Bruker Reflex III-Т. Порошок був виготовлений за допомогою подрібнення кристалічного SiI₄ (Sigma-Aldrich) в агатовій ступці. Порошок змішували з невеликою кількістю безводного розчинника (гексан або ацетонітрил, Aldrich). Близько 1 мкл одержаної суспензії наносили на стандартну мішень мас-спектрометра, виготовлену з нержавіючої сталі, а потім сушили для вимірювань мас-спектрів. Всі вищезазначені процедури проводили в главбоксі в атмосфері азоту, щоб запобігти окисленню SiI₄. Мішень зі зразком вставляли в мас-спектрометр швидко, за декілька секунд, щоб мінімізувати експозицію зразка на повітрі. Камера масспектрометра (прольотна труба) була вакуумована до приблизно $5 \cdot 10^{-6}$ Па. Спектрометр був обладнаний азотним лазером, який генерував імпульси тривалістю 4 нс довжиною хвилі 337,1 нм енергією 300 мкДж і частотою повторення 1-3 Гц. Лазерний промінь, інтенсивністю якого можна було керувати за допомогою прецизійного атенюатора (зазвичай використовувався рівень ослаблення 70-85%), фокусували на мішень у пляму діаметром близько 20 мкм. Створені такою абляцією йони прискорювались в полі прикладеного потенціалу (зазвичай, 19 кВ), розділялись по часу прольоту їх через вакуумовану трубу та реєструвались детектором (мікроканальна пластина). Вимірювання позитивно чи негативно заряджених кластерів визначалось полярністю прискорювального потенціалу. Як правило, спектр записувався шляхом накопичення сигналу від близько 500 лазерних імпульсів.

На Рис. 3.1 показано мас-спектр позитивно заряджених $Si_nI_m^+$ кластерів (рівень лазерного ослаблення = 82%). Спектр складається з ряду основних ліній, що починаються з SiI_3^+ і рівномірно розділені проміжками 281,9 а.о.м., що відповідає масі SiI_2 (281,8 а.о.м.). Ці основні лінії, $Si_nI_{2n+1}^+$, супроводжуються слабшими лініями, розділеними проміжками 27,99 а.о.м., що відповідає масі основного ізотопу Si (27,98 а.о.м.), як показано на Рис. 3.2.



Рис. 3.1. Мас-спектр позитивно-заряджених кластерів, отриманих шляхом лазерної абляції порошку SiI₄. Підписано визначений склад кластерів для основних ліній у серії.

Структура ліній чітко відповідає природному ізотопному розподілу Si, розрахованому програмою ISOPRO [59, 60] і показаного червоними стовпцями на Рис. 3.3. Це доводить правильність встановлення відповідності між лініями в масспектрі й атомарним складом кластерів.



Рис. 3.2 Деталі мас-спектру з Рис. 3.1 в околі основної лінії (Si₄I₉⁺) та атомарний склад відповідних кластерів.



Рис. 3.3. Ізотопний розподіл кластера Si₄I₉⁺ з Рис. 3.1. Чорна лінія є експериментально виміряним спектром. Червоні стовпці показують розрахований ізотопний розподіл для кластера.

Розподіл поширеності (інтенсивності ліній в мас-спектрі) всіх виявлених з цього мас-спектра Si_nI_m⁺ кластерів показано на Рис. 3.4.



Рис. 3.4. Поширеність кластерів Si_nI_m⁺.

Мас-спектр негативно заряджених $Si_nI_m^-$ кластерів в основному є таким самим, як і для позитивно заряджених кластерів. Їхні відмінності можна побачити на Рис. 3.5. Найбільш поширеним позитивно зарядженим кластером є $Si_4I_9^+$, тоді як найбільш поширеним негативно зарядженим є $Si_2I_5^-$. Серія ліній негативно заряджених кластерів менше простягається в область більших мас, ніж позитивно заряджених. Ця тенденція протилежна даним про кремнієві кластери, пасивовані воднем, що були утворені в силановій плазмі, де в області більших мас було виявлено переважно негативно заряджені кластери [144], ймовірно, через різну полярність переважної іонізації. Подібність мас-спектрів для позитивно і негативно заряджених іонів є хорошим показником існування нейтральних кластерів тієї ж структури.



Рис. 3.5. Поширеність позитивно- (червоні стовпці) і негативно-заряджених (блакитні стовпці) кремнієвих субйодидних кластерів.

На Рис. 3.6а показано збірну карту всіх кластерів Si_nI_m⁺, наведених на Рис. 3.1. Тут стають очевидними деякі правила стабільності цих кластерів. По-перше, немає кластерів в області m > 2n + 1. По-друге, найбільш поширені кластери мають m = 2n + 1 (вздовж червоної лінії на Рис. 3.6а). І по-третє, існує лише декілька кластерів з парними значеннями m, тоді як більшість кластерів мають непарні значення m. Ці правила в цілому приводять нас до висновку, що лазерна абляція об'ємного порошку SiI₄ продукує в основному ланцюгові структури (Si_nI_{2n+1}⁺) в області n < 10, серед яких кластери з n = 4 є найбільш поширеними. Загалом, такі кластери є подібними до кремнієвих кластерів, пасивованих воднем, Si_nH_{2n+1}⁻ в області n ≤ 4 [144], що вказує на те, що пасивація йодом мало впливає на структуру кремнієвого "скелета", подібно до пасивації воднем.



Рис. 3.6. Розподіл кластерів субйодидів кремнію, що утворюються при низькій (а) і високій (б) енергії лазерних імпульсів абляції.

Збільшення енергії лазерних імпульсів, які були використані для абляції порошку SiI₄, призвело до подібного мас-спектру, але з відносно більшим вмістом кремнію в кластерах (зокрема, з m < 2n + 1), як показано на збірному представленні всіх кластерів на Рис. 3.6б, отриманому з використанням рівня лазерного ослаблення 70%. Вищий рівень лазерного опромінення призводить до більшого нагрівання, плавлення та випаровування мішені, в результаті чого також розвивається більший факел абляції, більша густина пари, швидкість і температура у факелі та більше заряджених частинок (тобто більш високий ступінь іонізації плазми) для лазерного опромінення у відповідному діапазоні інтенсивності. Таким чином, багатші на Si кластери, отримані абляцією лазерними імпульсами вищої інтенсивності, є результатом сильнішого нагрівання, плавлення і випаровування.

Треба зауважити, що для кластерів, які мають m < 2n - 18 (тобто нижче чорної лінії), їхній атомарний склад не може бути однозначно визначений з масспектра. Наприклад, маси кластерів Si_nI_m та Si_{n+9}I_{m-2} відрізняються лише на 2 а.о.м. Такі дві спектральні лінії важко розрізнити, бо вони розширені внаслідок природного ізотопного розподілу, особливо для великих n, і тому сильно перекриваються.

При n > 6, Si_nI_{2n+1}⁺ виявляються не найпоширенішими кластерами. Це можна побачити, побудувавши максимум поширеності (інтенсивності лінії в мас-спектрі) для кожного п, як показано на Рис. 3.7. Цей графік показує, що серія кластерів $Si_{n}I_{4n/3+3}$ є найбільш поширеною для 6 < n < 16, подібно до кластерів $Si_{n}H_{4n/3}$ при n > 10 в силановій плазмі [144]. При n = 16 відбувається різка зміна складу найбільш поширених кластерів, і кластери з відносно більшим вмістом кремнію починають переважати. Така різка зміна складу не спостерігалась для кластерів, пасивованих воднем (для n < 40) в силановій плазмі [144], але була виявлена при n = 23 для кластерів, пасивованих воднем, отриманих лазерним фотолізом дисилану [149]. На жаль, важко дослідити цю нову тенденцію при n> 16, оскільки ми досягаємо однозначного визначення складу кластерів (чорної лінії). межі Загалом, експериментальні результати свідчать про структурну різницю кластерів в залежності від п: ланцюжки для n ≤ 6, більш компактні форми (кільця) n > 6, і ще більш компактні (оболонки) при n ≥ 16.

Таким чином, три серії продуктів кластеризації були виявлені як у кластерах, термінованих воднем, так і в наших результатах для кластерів, що терміновані йодом. Це тому, що в обох випадках ми маємо справу з продуктами кластеризації насиченого кремнію. Єдина різниця - розмір, при якому відбувається перехід від серії $Si_nI_{2n+1}^+$ до $Si_nI_{4n/3+3}^+$. Це n = 7 для кластерів, термінованих йодом, і вище n = 10 для кластерів, що терміновані воднем.

126



Рис. 3.7. Ділянки найбільш поширених кластерів (з Рис. 3.5б) для кожного п.

3.1.2 Результати DFT обчислень

Мас-спектрометрія не може дати інформацію про структуру кластерів; вона може лише показати тенденції формування кластерів та їхню стійкість. Щоб провели квантово-хімічні з'ясувати структуру кластерів, ΜИ обчислення. Розрахунки DFT були виконані за допомогою програмного забезпечення GAUSSIAN 03 [153]. Гібридний трипараметричний функціонал Бека з кореляцією LYP (B3LYP) використовували для обчислень DFT. Базисні набори LANL2DZdp [154] та 6-311+G(d) були використані для йоду та кремнію, відповідно. Вібраційний аналіз (аналіз коливальних частот в гармонічному наближенні) проводився для всіх оптимізованих кластерів для підтвердження стійкості структур. DFT є чутливим і універсальним методом обчислень. Він успішно використовується для прогнозування геометрії та коливальних частот для ряду молекулярних систем, що потребують ретельного врахування електронної кореляції. Застереження, як правило, викликають випадки, пов'язані з прямим процесом іонізації, або коли продуктами йонно-нейтральних реакцій є радикали або відкритооболонкові структури з більш ніж одним неспареним електроном. Метод B3LYP дає хорошу відповідність результатам точного методу QCISD та експериментальним спостереженням для радикалів [155]. Тут спінове забруднення (spin contamination, штучне змішування різних електронних спінових станів) є важливим фактором, що впливає на точність методу. У наших розрахунках, спінове забруднення ретельно перевірялось для відкритих оболонок. Значення $<S^2>$ для I, SiI₃ та Si₂I₅ складають відповідно 0.752, 0.754 та 0.7554, що свідчить про дуже мале спінове забруднення. Значення зменшуються до ідеального значення (0.750) після спінової анігіляції.

3.1.2.1 Схеми й теплоти реакцій полімеризації тетрайодиду кремнію

Розглянемо декілька хімічних процесів, які в принципі можуть існувати (Рис. 3.8): дисоціація зв'язку Si-I (реакції I); формування позитивно або негативно заряджених кластерів (реакції II-V); подовження ланцюга (реакції VI-VIII). Оскільки кластери йодидів кремнію формуються в камері мас-спектрометра, і в наших експериментах ми не використовували буферний газ, моделі, що описують взаємодію між лазером і твердим тілом, можна обмежити моделями розширення факелу абляції у вакуумі оскільки, це простіше моделювати: зокрема, лише один тип матеріалу потрібно відстежувати, а навколишній газ можна не враховувати. Обчислені теплоти реакцій I-VIII (різниці в ентальпії при 298.15 К від системи реагентів до продукту) показані на Рис. 3.9. Згідно з принципом нижчої енергії, шлях II \rightarrow VII (позначається червоною лінією) є кращим для отримання Si₂I₅⁺. З іншого боку, утворення Si₂I₅⁻ складне. Кращими є два шляхи: I \rightarrow V \rightarrow VIII та I \rightarrow VI \rightarrow V (позначені синьою лінією). Ми концентруємося на реакціях формування позитивно заряджених кластерів через простий і чіткий шлях реакції.

128



Рис. 3.8. Схема можливих хімічних реакцій полімеризації тетрайодиду кремнію.



Рис. 3.9. Обчислені теплоти реакцій І-VIII. Енергії наведено в ккал/мол курсивом.

Обчислені теплоти реакцій подовження ланцюга VII (n) складають 23,46 ккал/моль, 16,09 ккал/моль, 27,38 ккал/моль, 27,79 ккал/моль i 28,37 ккал/моль для n = 1, 2, 3, 4 та 5, відповідно. Для цих обчислень використано найбільш стабільний ізомер. Позитивне значення теплоти реакції означає ендотермічну реакцію. У реакції VII утворюється один І-I та один Si-Si зв'язок, і руйнується два зв'язки Si-I. Сумарна теплота чотирьох реакцій (2І→І₂, 2·SiI₃→Si₂I₆ і дві SiI₄→·SiI₃ + І) дорівнює 26,78 ккал/моль, що відповідає енергії реконструкції зв'язку в реакції VII без будь-якої іншої внутрішньомолекулярної стабілізації. Енергія реконструкції зв'язку практично дорівнює теплоті реакції подовження ланцюга реакції VII, за винятком n = 2. Це означає відсутність додаткової стабілізації або дестабілізації у відповідних молекулах реакції VII, крім n = 2. Хоча фактичну температура кластерів важко виміряти, ми обчислили вільну енергію Гіббса, для прикладу, при 3000 К для вивчення впливу температури на реакції. Для лазерного випромінювання потужністю ~10⁹ Вт/см² було виявлено, що температура мішені підвищується до тисячі К і більще [156*]. Час термалізації імпульсного лазерного збудження становить близько 10-13 с для металів [44*, 157, 158], і, отже, оптичну енергію можна розглядати як миттєве перетворення на тепло для наносекундної імпульсної лазерної абляції. Оскільки температура випарюваного матеріалу дуже висока, пара іонізується й утворюється плазма. Між різними частинками відбувається багато зіткнень, і плазма може розглядатися в локальній тепловій рівновазі. В достатньо невеликій області факелу плазми між електронами, іонами та нейтральними кластерами встановлюється теплова рівновага, і вони характеризуються загальною температурою. Зміни вільної енергії Гіббса в реакціях $SiI_4 \rightarrow SiI_3 + I$ (I(1)), $SiI_4 \rightarrow SiI_3^+ + I^-$ (II(1)) та $SiI_3^+ + SiI_4 \rightarrow Si_2I_5^+ + I_2$ (VII(1)) складають -41,81 ккал/моль, 72,76 ккал/моль та -2,85 ккал/моль, відповідно. Отже, виявлені негативні значення свідчать, що реакції I(1) та VII(1) можуть протікати спонтанно при 3000 К.

3.1.2.2 Структура кластерів субйодидів кремнію

Було оптимізовано геометрії ланцюгових кластерів $Si_nI_{2n+1}^+$ для n = 1-6. Оптимізований $SiI_3^+ \epsilon$ планарним з симетрією D_{3h} (r(Si-I) = 2,365 Å). Оптимізований $Si_2I_5^+$ складається з тривалентних та чотиривалентних атомів кремнію (r(Si-I) = 2,457 Å i 2,425 Å в чотиривалентному кремнії; r(Si-I) = 2,385 Å в тривалентному кремнії; r (Si-Si) = 2,393 Å), симетрія - С_s, і немає мостового йоду. Оптимізований Si₃I₇⁺ має йодний міст (Рис. 3.10). Структура з йодним мостом на 10 ккал/моль стабільніша, ніж без нього. Структури без мостового йоду є перехідними. Формування йодного мосту стабілізує Si₃I₇⁺ і знижує теплоту реакції VII(2) на приблизно 10 ккал/моль. Розгалужені ланцюги при n > 4 менш стабільні на 2-4 ккал/моль, ніж прямі ланцюги при n = 4 та 5. Кількість ізомерів різко зростає при збільшенні n. Оскільки прямі ланцюкки переважають при n = 4 та 5, ми припускаємо така тенденція зберігається і для більших n, і тому розраховуємо лише прямі ланцюги для n > 5. Щодо положення йодного мосту, встановлено, що найвигіднішим місцем для нього є центр ланцюга, за винятком n = 5 (Табл. 3.1) Чим ближче до кінця ланцюга знаходиться йодний міст, тим менш стабільним є кластер.



Рис. 3.10. Найстабільніші структури $Si_n I_m^+$ (n = 3, 6, 7, 8, 11, 14, 16). Атоми йоду (крім мостових) не показано для спрощення сприйняття структури.

		1,3-йодний	2,4-йодний	3,5-йодний	4,6-йодний	
		міст	міст	міст	міст	
$Si_5I_{11}^+$	Еповна, На	-1573,02979	1573,02916			
	Е _{відн} , ккал/мол	-0,40	0,00			
$Si_6I_{13}^+$	Еповна, На	-1885,40816	-1885,40951			
	Е _{відн} , ккал/мол	0,85	0,00			
$Si_7 I_{15}^+$	Еповна, На	-2197,78571	-2197,78770	-2197,78962		
	Е _{відн} , ккал/мол	2,45	1,21	0,00		
$Si_8I_{17}^+$	Еповна, На	-2510,16271	-2510,16517	-2510,16760		
	Е _{відн} , ккал/мол	3,07	1,52	0,00		
$Si_9I_{19}^+$	Еповна, На	-2822,53936	-2822,54212	-2822,54498	-2822,54549	
	Е _{відн} , ккал/мол	3,85	2,11	0,32	0,00	

Таблиця 3.1. Повна енергія ($E_{повна}$) прямих ланцюжків Si_nI_{2n+1}⁺ (n = 5–9) та відносна енергія ($E_{відн}$) ізомерів.*

* ВЗLYР з базисом 6-311+G(d) для Si та LanL2DZdp для I. Енергії скореговані на нульову енергію $E_{vib}(0) = (1/2)h\sum v_i$.

Атомарний склад серії кластерів $Si_n I_{4n/3+3}^+$ при n = 7-15 свідчить про утворення кілець, бо відносна кількість йоду зменшується. Оскільки положення мостового йоду в катіонних кластерах не має суттєвого впливу на відносну стабільність кластерів, то для простоти досліджували відносну стійкість кількох кільцевих ізомерів нейтральних Si_9I_{18} та $Si_{10}I_{20}$. Серед кільцевих розмірів від трьох до восьми, виявлено, що п'ятичленне кільце є найстійкішим (Табл. 3.2). Відносна стійкість між п'яти- та шестичленними кільцями невелика (близько 2 ккал/моль). У випадку кластера, термінованого воднем, Si_9H_{18} шестичленне кільце є стабільнішим на 3 ккал/моль, ніж п'ятичленне кільце на рівні B3LYP/6-311++G(d,p). Перевага п'яти-членного кільця є характерною властивістю кластерів, термінованих йодом, ймовірно, через стеричне відштовхування атомів йоду. Каталітичне деарилювання перфенільованих циклосиланів газоподібним HI з використанням відповідних галогенідів алюмінію в якості каталізаторів дозволило одержати (I₂Si)_m [160, 161] при m = 4, 5 або 6. Рентгенівська кристалографічна структура Si₅I₁₀ показала

конформації кільця Si₅, проміжні між оболонкою і скручуванням [161]. Конформації кільця Si₅ в поточних розрахунках є майже плоскими з невеликою деформацією скручування: найменший двогранний кут Si₅-кільця становить 0.8° в Si₉I₁₈ і 0.4° в Si₁₀I₂₀ замість 0 в ідеально плоскому.

Таблиця 3.2. Повна	а енергія (Е	ювна) кільцевих	к кластерів	$\mathrm{Si}_{n}\mathrm{I}_{2n}^{+}$	(n = 9 i)	10) та	відносна
енергія (Евідн) ізомер	DIB.*						

	Розмір кільця	Еповна, На	Е _{відн} , ккал/мол
Si ₉ I ₁₈	3	-2811,35237	20,93
	4	-2811,38067	3,17
	5	-2811,38573	0,00
	6	-2811,38308	1,66
	7	-2811,36962	10,11
	8	-2811,35595	18,69
Si10I20	3	-3123,72821	20,94
	4	-3123,75654	3,16
	5	-3123,76158	0,00
	6	-3123,75861	1,87
	7	-3123,74364	11,26
	8	-3123,72780	21,20

* ВЗLYР з базисом 6-311+G(d) для Si та LanL2DZdp для I. Енергії скореговані на нульову енергію $E_{vib}(0) = (1/2)h\sum v_i$.

Серед найпоширеніших кластерів при n = 6-15 на Рис.3.66 кількість йоду при n = 6-8, 10-11 та 13-14 є однаковою, що свідчить про утворення Si₅-кілець при n = 7, 8, 11 і 14. Два тетрациклічні ізомери є можливими при n = 14, більш стабільний з них показано на Рис. 3.10. Досліджуючи переважне розташування йодного мосту, виявлено найбільш стійкі структури, які також показано на Рис. 3.10. П'ятикутний кластер з йодний мостом в ланцюговій частині є найбільш стійким серед ізомерів Si₇I₁₃⁺. Один п'ятикутник кластера Si₈I₁₃⁺ має йодний міст, і один з двох атомів кремнію, сполучених йодним мостом, знаходиться на границі двох п'ятикутників. П'ятикутник, що містить йодний міст, є майже плоским, а найменший двогранний кут кільця Si₅ становить 0.6° замість 0° в ідеально плоского, тоді як інший п'ятикутник без моста йоду є скрученим, а найбільший двогранний кут Si₅-кільця становить 34,1°, що показує величину скручування. Кластери Si₁₁I₁₇⁺ та Si₁₄I₂₁+ містять в собі структуру Si₈I₁₃⁺.

Вісім атомів йоду мають полишити циклічний кластер Si₁₆I₂₅+, щоб утворився $Si_{16}I_{17}^{+}$ при n = 16 з утворенням нових чотирьох зв'язків. $Si_{16}I_{25}^{+}$ являє собою тетрациклічний кластер, складений з Si₅-кілець, з одним прямим Si₂-ланцюжком, прикріпленим до кільця. Щоб уникнути ефекту йодного мосту, спочатку оптимізуємо структуру нейтрального Si₁₆I₁₈ кластера. Si₁₆I₁₈ в оболонковій формі утворюється з нейтрального тетрациклічного Si₁₆I₂₆ шляхом утворення нових кілець: (1) одного п'ятикутника шляхом з'єднання двох кінцевих п'ятикутників; (2) нового шестикутника, додавши частину прямого ланцюжка до тетрациклічної частини; (3) трьох п'ятикутників додатковими двома з'єднаннями. Всього утворено чотири зв'язки. Для утворення тетракоординованого кремнію, вісім атомів йоду усуваються. Оптимізовано кластер Si₁₆I₁₈ з симетрією С_{2v}. Оптимізований кластер має вісім плоских п'ятикутників (шість у бічній частині та два на вершині) та один зігнутий шестикутник у нижній частині. Оскільки п'ятикутник є найбільш стабільним кільцем, а шестикутник є другим найбільш стабільним кільцем, оболонко-подібний кластер, що складається з шестикутників та п'ятикутників, є дуже ймовірною структурою. Серед кількох ізомерів, в яких І вилучали з різних позицій, найбільш стійким виявився Si₁₆I₁₇⁺, показаний на Рисунку 3.9, який не має йодного мосту.

Розглянемо структуру двох кластерів, багатих на кремній, $Si_6I_5^+$ і $Si_{16}I_{15}^+$, які спостерігаються в мас-спектрах. Серед ізомерів, що містять різні розміри кільця від трьох до восьми, п'ятикутник є найбільш стійким, а шестикутних - наступним за стійкістю. Тому ми обчислили структури пентагона і гексагона для $Si_6I_5^+$. Встановлено, що шестикутник стабільніший (Рис. 3.11). Різниця енергії між п'ятикутними та шестикутними ізомерами цього кластера дуже мала (0,06 ккал/моль). Довжини зв'язків Si-Si у шестикутнику (2,28-2,36 Å) коротші, ніж у ланцюгового кластера Si₆I₁₃⁺ (2,39-2,42 Å). Скорочення довжин

134

зв'язків характерне для ароматичного кільця типу бензолу. Si₁₆I₁₅⁺ утворюється шляхом вилучення йоду з найбільш стійкої конфігурації Si₁₆I₁₇⁺ (Рис. 3.10).



Рис. 3.11. Найстабільніші ізомери кластерів $Si_6I_5^+$ та $Si_{16}I_{15}^+$.

3.2 Кластери германію, пасивовані йодом

Малі кластери Ge є об'єктами багаторічних досліджень через їхню важливість для напівпровідникової промисловості: германій використовується В транзисторах, фотодіодах, сонячних фотовольтаїчних елементах, інфрачервоній і волоконній оптиці, підкладках пристроїв на сполуках А₃В₅, тощо. Необхідною умовою стабільності кластера є конфігурація замкненої оболонки, коли всі молекулярні орбіталі двічі зайняті або порожні. Наочним прикладом замкненої оболонки є вуглецевий якому sp²-гібридизовані атомні фулерен, В орбіталі атомів вуглецю € відповідальними за стабільність оболонки, так само як і в планарних структурах графену і графіту. Однак, sp^2 гібридизація не притаманна германію (як і кремнію), і тому конфігурації замкненої оболонки неможливі для них. Тому, поверхневі атоми таких кластерів мають бути зв'язані (терміновані, пасивовані) з якимись іншими атомами. Для пояснення вибору пасиватора, ще раз звернемо увагу на типові енергії хімічних зв'язків кремнію і германію [162, 163], приведені в Табл. 3.3. Для вивчення маленьких атомарних систем з мінімальним впливом на них енергія зв'язку термінатор-поверхня має бути близькою до енергії зв'язку атомів в об'ємному матеріалі. З Табл. 3.3 видно, що зв'язок йоду як з кремнієм, так і з германієм є найближчим за енергією до зв'язку об'ємного кремнію і германію, відповідно, з чого можна зробити висновок, що йод є хорошим кандидатом для термінування кластерів. В попередньому підрозділі показано, що йод як і водень може бути використаний для пасивації кластерів кремнію.

Дослідження германієвих кластерів, як експериментальні, так і теоретичні проводились переважно на "голих" кластерах [164-169]. І хоча термодинаміка германієвих молекул (GeI, GeI₂, GeI₄) загалом є добре вивченою [170, 171], до нашої роботи [172*] не було ніяких повідомлень про пасивацію йодом кластерів германію. Таким чином, завданням цієї частини роботи було експериментальне дослідження і комп'ютерне моделювання кластерів субйодидів германію та порівняння результатів з відповідними результатами для субйодидів кремнію [172*, 173*].

Зв'язок	Енергія зв'язку,	Зв'язок	Енергія зв'язку,
	кДж/моль		кДж/моль
Si-Si	222	Ge-Ge	188
Si-I	234	Ge-I	212
Si-S	293	Ge-C	238
Si-Br	310	Ge-N	257
Si-C	318	Ge-Br	276
Si-H	318	Ge-H	288
Si-N	355	Ge-Cl	349
Si-Cl	381	Ge-F	414
Si-O	452		
Si-F	565		

Таблиця 3.3. Енергія зв'язку кремнію і германію з іншими атомами [162].

3.2.1 Мас-спектрометрія продуктів лазерної абляції тетрайодиду германію

Методика формування кластерів германію, пасивованих йодом, була аналогічною до описаної в попередньому підрозділі щодо кластерів кремнію. Як прекурсор для лазерної абляції використовували порошок тетрайодиду германію (GeI₄). Як розчинник для утворення суспензії використовували ацетонітрил.

Досліджували позитивно заряджені кластери. Для отримання достовірного масспектру сигнал накопичували від кількох сотень до тисяч лазерних імпульсів.

Вибраний для формування кластерів Ge_nI_m стартовий матеріал, а саме — тетрайодид германію, повністю задовольняє вимогам до прекурсорів для лазерної абляції: хімічно чистий елементний склад, низька енергія декомпозиції, надлишок більш летючої компоненти, твердий стан при кімнатній температурі. Правильний вибір прекурсора забезпечив формування кластерів у достатній кількості для отримання достовірного мас-спектру. Мас-спектр кластерів Ge_nI_m⁺ в області малих мас показано на Рис. 3.12 (отриманий при рівні атенюатора лазерного випромінювання 75%).



Рис. 3.12. Мас-спектр кластерів GeI, отриманих лазерною абляцією порошку GeI₄, в області малих мас.

якість (деталізація) спектрів і достовірність ідентифікації Висока кластерів підтверджується хорошою відповідністю атомарного складу експериментальних спектрів розрахованим формам спектральних ліній 3 урахуванням природного ізотопного складу германію, як це, наприклад, показано на Рис. 3.13 і Рис. 3.14. Йод — практично моноізотопний елемент (¹²⁷I), що є ще однією перевагою використання його в якості пасиватора кластерів: йод не вносить суттєвого внеску в ширину ліній у мас-спектрах. Крім того, у порівнянні з воднем (як пасиватором) йод набагато важчий, а тому дозволяє чітко відрізнити кластери з однаковою кількістю атомів германію (або, аналогічно, кремнію), але з різною кількістю атомів пасиватора (йоду). У випадку водню як пасиватора такі лінії в мас-спектрах перекриваються, адже вони розширені через природний немоноізотопний склад германію, ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge, (для кремнію — ²⁸Si, ²⁹Si, ³⁰Si), і тому для їхнього розділення доводиться застосовувати доволі складні й неоднозначні методики розкладу спектральних ліній на контури [149].



Рис. 3.13. Порівняння фрагмента експериментального мас-спектра (чорна лінія) і теоретично обчисленої форми лінії (червоні стовпці), зумовленої природним ізотопним розподілом германію, в області мас кластера Ge₂I₃⁺.



Рис. 3.14. Порівняння експериментальної і розрахункової ізотопної структури кластера Ge₃I₇⁺: чорна лінія — експеримент, червоні стовпці — розрахунок.

Аналіз тонкої структури ліній в мас-спектрах корисний ще й тим, що він дозволяє однозначно визначити зарядовий стан кластера: якщо кластер однозаряджений, то його тонка структура має період 1 а.о.м., якщо дво- (або більше) заряджений, то лінії в його тонкій структурі будуть розділені по 0,5 а.о.м, або менше (кратно заряду).

Найпоширенішим кластером у мас-спектрі (Рис. 3.12) є кластер Ge₂I₃⁺. Можна виділити дві серії кластерів, рівномірно розділених по 326,35 а.о.м., що відповідає масі GeI₂ (326,44 а.о.м.). Перша серія (S1) може бути описана як Ge_nI_{2n-1}⁺, а друга (S2) як Ge_nI_{2n+1}⁺, в області n = 1-5. Найпоширенішим кластером в серії S2 є кластер Ge₃I₇⁺. Також є кластер поза цими серіями — Ge₂I₇⁺. Для кремнію, кластер Si₂I₃⁺ (аналог найпоширенішого германієвого) не був виявлений, так само, як не були виявлені кластери SiI⁺ і Si₂I₇⁺, хоча серії, аналогічні до S1 та S2, спостерігались, причому серія Si_nI_{2n+1}⁺ була домінантною у відповідній області спектра [142*].

Результат визначення складу всіх кластерів, які вдалось виявити в масспектрі при рівні атенюатора лазерного випромінювання 75%, показано на Рис. 3.15. Кластери серій S1 та S2 можна виявити до n = 12 та n = 8, відповідно. Крім них, кластери Ge₂I₇⁺ та Ge₃I₇⁺ можна описати як серію Ge_nI_{2n+3}⁺, при n = 2-3 (S3).



Рис. 3.15. Залежність поширеності (показаної кольором) від складу для кластерів, отриманих при абляції тетрайодиду германію низькою інтенсивністю лазерних імпульсів (рівень атенюатора = 75%). Найпоширеніші кластери для кожного значення п обведені чорним кільцем.

Щоб дослідити більші германієві кластери, рівень атенюатора лазерного випромінювання був дещо знижений, до 70%. Вища інтенсивність лазерного випромінювання спричинює більшу кількість абльованого (десорбованого) матеріалу прекурсора й стимулює формування більших кластерів. Але при цьому інтенсивності найвищих піків в області менше ніж ~1500 а.о.м. виявляються в

насиченні (апаратне обмеження мас-спектрометра), тому на Рис. 3.16 показано мас-спектр лише в області мас понад 1500 а.о.м. Тут можна виявити більше кластерів (ніж при малій інтенсивності лазера), хоча кількість цих більших кластерів все ж мала і тому зібраний сигнал (показаний сірою лінією) доволі зашумлений. Було застосовано усереднення за 50 сусідніми точками, і згладжений таким чином спектр показано чорною лінією на Рис. 3.16.



Рис. 3.16. Мас-спектр кластерів $Ge_nI_m^+$ в області мас понад 1500 а.о.м. Сіра лінія відображає виміряний сигнал, чорна лінія показує згладжений спектр. Графік побудовано в логарифмічному вертикальному масштабі для наочності презентації спектру. Серії S2 ($Ge_nI_{2n+1}^+$) та S4 ($Ge_nI_{2n-11}^+$) позначаються суцільними та пунктирними стрілками відповідно. Кількості атомів германію та йоду в кластерах підписано як (n, m).

Серію S2, позначену суцільними стрілками на Рис. 3.16, можна відстежити до n = 11, де вона зникає — подібно до випадку малої інтенсивності лазера. Однак інша періодична серія, S4, позначена на Рис. 3.16 пунктирними стрілками, чітко простежується: вона з'являється поблизу 2000 а.о.м (точніше, перший пік цієї серії може бути впевнено виявлений на 1867 а.о.м.) і простягається понад масу 8000 а.о.м. Вона має точно такий самий період 326,35 а.о.м. (GeI₂), але ідентифікація атомарного складу кластерів серії S4 непроста. Розглянемо для цього характерний фрагмент мас-спектра, який містить піки як серії S2, так і серії S4 – Рис. 3.17.



Рис. 3.17. Фрагмент спектра в області мас 2070-2210 а.о.м. (сіра лінія — виміряний, чорна — згладжений усередненням) і розрахункові розподіли, зумовлені природним ізотопним розподілом германію, для запропонованих відповідних кластерів (побудовані як стовпці).

Пік близько 2085 а.о.м. (на Рис. 3.17) явно відповідає обчисленій структурі лінії кластера Ge₆I₁₃⁺, який належить серії S2. Три інші піки цього фрагмента (на 2123 а.о.м., 2161 а.о.м. і 2193 а.о.м.) слабші й ширші, тому їхня тонка структура не може бути однозначно розпізнана. Найімовірнішими кластерами для цих піків є Ge₁₀I₁₁⁺, Ge₇I₁₃⁺, Ge₁₁I₁₁⁺, відповідно. На рисунку показано обчислені для них тонкі структури ліній. Якщо простежити серію S4 від її початку на 1867 а.о.м., що відповідає кластеру Ge₁₀I₉⁺, і врахувати її період (GeI₂), то можна отримати формулу, що описує склад цієї серії: Ge_nI_{2n-11}⁺, n = 10-30.

Ідентифікація інших кластерів мас-спектру з Рис. 3.16 була виконана аналогічно і на Рис. 3.18 побудовано розподіл за складом всіх виявлених кластерів.



Рис. 3.18. Кластери Ge_nI_m⁺, виявлені при високій інтенсивності лазерних імпульсів. Найпоширеніші кластери для кожного значення п обведені чорним кільцем.

На Рис. 3.18 чітко видно серії S1-S4. Зокрема, серії S1 і S2 виявлено для n = 1-11, S3 – для n = 2-6, а S4 – для n = 10-30. Також можна простежити серію S5 кластерів Ge_nI_{2n-9}⁺ для n = 9-14: вона розпочинається з кластера Ge₉I₉⁺ і простягається вздовж серії S4. Окрім цих серій є лише декілька малопоширених кластерів Ge_nI_m⁺ при n = 9-13, m = 11-23 в перехідній області між серіями S1 і S5.

Беручи до уваги відносно високу поширеність кластерів Ge₉I₉⁺ та Ge₁₀I₉⁺ і їхню роль зародків серій S5 та S4, відповідно, можна припустити їхню підвищену стабільність. Цей висновок підтверджує попередні результати про підвищену стабільність "голих" кластерів Ge₉ [168], Ge₉⁺ [167], Ge₁₀⁺ [164-168], Ge₁₀⁻ [165], аніонів Цинтла [Ge₉]^{x-}, x = 2-4, [Ge₁₀]²⁻ [174] і "суперантиатомного комплексу" Ge₉[Si(SiMe₃)₃]₃⁻ [175]. В той же час підвищена стабільність "голих" кластерів Ge₄⁺ [167], Ge₆⁺ [164, 165, 167, 168], Ge₇ [168], Ge₇⁺ [166] не була нами виявлена в германієвих кластерах, пасивованих йодом. Таким чином, можна зробити висновок, що пасивація йодом змінює стабільність малих (n < 9) германієвих кластерів у порівнянні з "голими" кластерами, але не впливає суттєво на германієву серцевину в більших кластерах. Цей висновок, загалом, є очікуваним, бо кількість "обірваних" зв'язків на поверхні кластера суттєво зменшується при формуванні германієвої серцевини.

Виявлені тенденції атомарного складу кластерів і результати по кремнієвих кластерах (попередній підрозділ, [142*, 143*]) дозволяють спрогнозувати структури спостережуваних германієвих кластерів. Серія S2, скоріше за все, відповідає ланцюжкам атомів германію різної довжини від 2 до 11 атомів, аналогічно кремнієвим відповідникам. Структури серії S1, які містять дещо менше йоду, при n = 7-12 можуть бути кільцями, подібно до субйодидів кремнію. Кластери серій S4 і S5, ймовірно, складаються з германієвої серцевини з 10 і 9 атомів, відповідно, й приєднаних до неї лінійних чи розгалужених ланцюжків різної довжини (до 20 і 5 ланок, відповідно). Відповідники серіям S4 і S5, а також кластери підвищеної стабільності $Ge_9I_9^+$ та $Ge_{10}I_9^+$ не були виявлені серед кремнієвих кластерів, пасивованих йодом.
3.2.2 Розрахунок структурної будови кластерів Gel методами квантової хімії

Для виявлення структури кластерів ми побудували моделі та провели їх чисельну оптимізацію. Початкові моделі кластерів йодиду германію були інтуїтивно побудовані з урахуванням можливих хімічних зв'язків між складовими атомами та знань про структуру відповідних кластерів йодиду кремнію [142*, 143*]. На цьому етапі використовувався пакет AVOGARDO [176]. Крім цього, був використаний програмний код, написаний для генерації кластерів оксиду цинку (описаний в попередньому розділі), для пошуку можливих ізомерів кластерів методом Монте-Карло, і були побудовані декілька тисяч ізомерів для кожного кластера. Попередній відбір кращих моделей було виконано напівемпіричним методом AM1 за допомогою пакету для квантово-хімічних обчислень FIREFLY [26]. На наступному етапі геометрія відібраних кластерних моделей була оптимізована на рівні B3LYP/6-311G* тим же програмним забезпеченням FIREFLY і було визначено ізомери з найнижчою повною енергією. Відповідний базисний набір був завантажений з EMSL порталу [40]. Раніше було показано, що такий рівень теорії є одним з кращих серед DFT методів для моделювання структури кластерів Ge [177]. Відсутністю уявних значень частот в коливальних спектрах підтверджено, що виявлені екстремуми поверхні повної енергії є насправді мінімумами. Для візуалізації розрахованих структур кластерів було використано програму WXMACMOLPLT [94]. Спектри інтенсивності ІЧ і активності КР нормальних мод для ізомерів найнижчої повної енергії були розраховані тим же програмним забезпеченням FIREFLY на тому ж рівні теорії. Довжини зв'язків і точкові групи симетрії кластерів визначено за допомогою програми CHEMCRAFT [95].

Структури ізомерів, що мають мінімум повної енергії, для найбільш поширених кластерів для кожного значення n від 2 до 10, оптимізовані на рівні B3LYP/6-311G*, представлені на Рис. 3.19. Деталі структур наведені в Табл. 3.4. На Рис. 3.20 показано деякі знайдені структури ізомерів, що мають дещо вищу повну енергію, — метастабільні ізомери.



Рис. 3.19. Структура кластерів субйодидів германію, оптимізованих на рівні теорії 6-311G*/B3LYP.

Обчислення підтверджують зроблені вище припущення щодо структур кластерів і дають додаткові деталі їхньої будови. Кластери з n=2 (Ge₂I₃⁺, Ge₂I₅⁺, Ge₂I₇⁺) мають настільки віддалені атоми германію, що фактично там немає зв'язку Ge-Ge (тому для цих кластерів відстань між атомами Ge в Табл. 3.4 дана в дужках), і германієві атоми зв'язані лише через йодні містки (три, два й один Ge-I-Ge містки, відповідно).

Таблиця 3.4. Довжини зв'язків, повна енергія та точкова група симетрії найнижчих за енергією ізомерів найпоширеніших кластерів Ge_nI_m⁺, n=2–10, оптимізованих на рівні теорії B3LYP/6-311G*.

	Довжини зв'язків, Å			Париа	Точкова
	Ge – Ge	Ge – I	Ge – I	Повна	група
		йод-пасиватор	містковий йод	енергія, На	симетрії
$Ge_2I_3^+$	(3,25)	_	2,82	-24912,5792	D3h
$Ge_2I_5^+$	(3,98)	2,52-2,54	2,64 - 3,10	-38751,7425	Cs
$Ge_2I_7^+$	(4,64)	2,52	2,79	-52590,9109	C2
$Ge_3I_7^+$	2,56	2,53	2,79	-54667,9804	C2v
Ge ₄ I ₉ ⁺	2,53 - 2,54	2,53-2,54	2,81	-70584,2113	C2
$Ge_5I_{11}^+$	2,54 - 2,57	2,53 - 2,57	2,76-2,82	-86500,4408	C1
$Ge_6I_{13}^+$	2,54 - 2,57	2,54 - 2,58	2,77 - 2,81	-102416,6692	C1
$Ge_7I_{13}^+$	2,54 - 2,56	2,53 - 2,56	2,80-2,81	-104493,7219	C1
$Ge_7I_{15}^+$	2,54 - 2,57	2,54-2,57	2,78	-118332,8978	Cs
$Ge_8I_{15}^+$	2,54 - 2,56	2,54-2,56	2,80-2,81	-120409,9481	C2
Ge ₉ I ₉ ⁺	2,51 - 2,65	2,53 - 2,55	2,77-2,88	-80969,4291	C1
$Ge_{10}I_9^+$	2,49 - 2,72	2,53 - 2,55		-83046,4717	C1

Кластери в діапазоні п від 3 до 7 (серія S2) дійсно складаються з ланцюжків германію й атомів йоду, які пасивують обірвані зв'язки атомів Ge, і одного місткового атома йоду на кластер. Розгалужені структури менш стабільні, ніж лінійні. Починаючи з n=7 і для більших кластерів відношення числа атомів йоду до числа атомів германію (I/Ge) починає зменшуватися, тому утворюються кільцеві структури: $\text{Ge}_7\text{I}_{13}^+$ і $\text{Ge}_8\text{I}_{15}^+$. Обчислення показують, структури з 6-членними кільцями мають нижчу повну енергію, ніж побудовані з менше- або більше-членних кілець. Принагідно варто нагадати, що для кремнію 5-членні кільця були виявлені найстійкішими.

В більших кластерах, при n = 9 відношення І/Ge раптово зменшується, тому кластер $Ge_{q}I_{q}^{+}$, фактично, складається з серцевини германію, покритої атомами

йоду. Серцевиною кластера $\text{Ge}_{10}\text{I}_9^+ \in \text{п'ятикутна призма } \text{Ge}_{10}$, яка не має місткового йоду. Слід зазначити, що хоча кластери Ge_9I_9^+ і $\text{Ge}_{10}\text{I}_9^+$ дійсно визначені як стабільні, структури їхніх ядер Ge_9 і Ge_{10} відрізняються від тих, про які відомо з літератури [167, 168, 174, 175]. Ця відмінність, ймовірно, є наслідком пасивації кластерів.



Рис. 3.20. Структури деяких виявлених метастабільних ізомерів кластерів Ge_nI_m⁺. В дужках подано перевищення їхньої повної енергії в меВ над повною енергією відповідних найстабільніших ізомерів, зображених на Рис. 3.19.

Аналізуючи дані Табл. 3.4, цікаво виявити, що довжини зв'язків Ge-Ge і Ge-I (йод-пасиватор) практично однакові (в середньому, 2,55Å) як для ланцюжків, так і для кілець (n = 3-8). Довжини зв'язків Ge-Ge в серцевинах Ge₉ і Ge₁₀ кластерів Ge₉I₉⁺ і Ge₁₀I₉⁺ дещо довші, 2,59Å в середньому. Довжина місткового зв'язку Ge-I становить близько 2,80Å. Для більшості кластерів містковий атом йоду розташований в центрі містка Ge-I-Ge, тобто місток є симетричним. Але кластер Ge₂I₅⁺ має два ідентичні асиметричні йодні містки. Варто зауважити, що найпоширеніший кластер Ge₂I₃⁺ має найвищу симетрію — точкова група D_{3h}.

Розраховані спектри інтенсивності інфрачервоного поглинання й активності комбінаційного розсіяння для того ж набору найнижчих енергетичних ізомерів для найбільш поширених кластерів для n = 2-10 наведено на Рис. 3.21. Ці спектри можуть бути корисні для спектральної ідентифікації кластерів при застосуванні.



Рис. 3.21. Розраховані спектри інтенсивності ІЧ поглинання в [дебай²/а.о.м./Å²] (чорні) і активності КР в [Å⁴/а.о.м.] (зелені).

3.3 Германієві кластери в аморфній матриці на основі кремнію

В цьому підрозділі буде розглянуто вже не вільні кластери, а особливості структурної будови нанокомпозитного матеріалу, в якому було виявлено субнанометрові кластери однієї з його компонент, викладені в [178*].

Аморфні металоїди Si, Ge та їхні сплави є важливими напівпровідниковими матеріалами [179]. Структура та властивості аморфних Si та Ge досліджені давно [180-182]. Відомо, що деякі алюмінієві сплави [183], утворюють металеві стекла [184, 185]. Три десятиліття тому сплави Al-Si-TM (TM-перехідний метал) та Al-Ge-TM з високим вмістом Ge до 50% були отримані [186, 187] шляхом швидкого затвердіння [188] за допомогою технології обертання розплаву. Детальне структурне дослідження атомарної структури сплавів на основі Ge було виконано для сплаву Ge₅₀Al₄₀Cr₁₀ за допомогою рентгенівської дифракції, аномального рентгенівського розсіювання та трансмісійної електронної мікроскопії [189].

Слідом за останніми досягненнями в металевих склоподібних сплавах Si-Al-ТМ [190, 191], пізніше були виготовлені сплави, що містять до 60 атомних % (ат%) Si [192]. Аморфні сплави, що містять до 70 ат% Ge, також одержували шляхом швидкого затвердіння розплаву [193]. Додавання рідкоземельних металів сприяє формуванню скла [194]. Склоутворювальна здатність (glass-forming ability, GFA) деяких сплавів на основі Ge є відносно високою серед аморфних сплавів (маргінальних склоформувачів). Наприклад, критична товщина стрічки для аморфних зразків Ge₅₅Al₃₀Cr₁₀Ce₅, отриманих шляхом швидкого затвердіння близько 0,125 розплаву. становила MM. Відомо, що покращення для склоутворювальної здатності сплаву слід виконати три емпіричні принципи: багатокомпонентна система, що складається з щонайменше трьох елементів; значна різниця атомних розмірів основних складових елементів; негативні теплоти змішування трьох основних складових елементів [195]. Рідкоземельні метали значно підвищують ступінь відповідності цим принципам, тобто вони мають великі негативні значення теплоти змішування для бінарних рідких сплавів з Ge і значно більші за розміром за Ge. Проведене порівняльне дослідження GFA

сплавів Si-Ni-Nd та Ge-Ni-Nd показало, що додавання Nd до Ge-Ni сплавів спричинило утворення аморфної однофазної речовини в сплаві Ge₆₀Ni₃₅Nd₅ [196], але не в сплаві Si-Ni-Nd. Беручи до уваги геометричні, фізичні та хімічні фактори, сплави Si-Ni-Nd демонструють кращу відповідність вищевказаним вимогам, хоча аморфна монофаза була отримана тільки в сплаві системи Ge-Ni-Nd.

Нанотехнології є парадигмою розвитку різних майбутніх електронних пристроїв. Мініатюризація електричних компонентів значно збільшила корисність і портативність електронних пристроїв. Напівпровідникова промисловість напрацювала одні з найсучасніших виробничих процесів. Головним завданням було масштабування транзисторів. Виробництво та широке використання звичайних пристроїв, таких як персональні комп'ютери, залежать від досягнень нанотехнологій. Серед застосувань наноструктур в електроніці [197] є інфрачервоні фотодетектори на квантових точках. Ge квантові точки мають потенціал бути інтегрованими до наявних технологічних процесів, таких як, наприклад, СМОЅ. Квантові точки Ge, як правило, були вирощені епітаксіально, розмірами близько 100 нм, висотою 10 нм і поверхневою густиною розташування $10^9 - 10^{11}$ см⁻² [198].

Відпал аморфних / скляних сплавів при підвищеній температурі призводить до кристалізації / девітрифікації аморфної фази, що у багатьох випадках може призвести до утворення наноструктур [199]. Наприклад, на аморфному сплаві $Ge_{55}Mg_{35}Y_{10}$ виявлено первинну кристалізацію наномасштабного Ge в кристалічній фазі cF8 при нагріванні [200]. Проте в деяких інших сплавах, таких як сплави $Ge_{70}Cr_{16}Al_{10}Nd_4$ та $Ge_{68}Cr_{14}Al_{10}Ce_4Sm_4$, одержували одночасне утворення метастабільної інтерметалевої сполуки та cF8 Ge [201].

Осадження частинок наногранулярного cF8 Ge спостерігалося при швидкому затвердінні сплавів Al-Si-Fe-Cr-Ge [202], Ge-Al-TM-Si [203] та Si-Ge-Al-TM [204] в результаті заміщення кремнію германієм. В результаті додавання Ge до сплавів Si-Al-TM-Ge спостерігаються різні типи високогомогенних наноструктур, що містять наномасштабний твердий розчин cF8 Ge-Si. Наприклад,

мікроструктура сплаву Si₄₈Al₂₀Fe₁₀Ge₇Ni₅Cr₅Zr₅ містить малі кристалічні частинки Ge, розміру приблизно 5 нм, однорідно вбудовані в аморфну матрицю [204]. Розмір наночастинок Ge майже лінійно залежить від вмісту Ge в сплаві [200]. Проте, вміст Ge та Si обмежений в аморфних сплавах, що утворюються при швидкому затвердінні розплаву.

У цьому підрозділі наведено результати дослідження структури та властивостей тонких плівок Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀, виготовлених методом напилення, що мають набагато вищий вміст металоїдів у порівнянні з аморфними та композитними сплавами, отриманими методом обертання розплаву.

3.3.1 Експериментальні деталі виготовлення і вимірювань

Тонкі плівки Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀ (композиція сплаву дається в номінальних атомних відсотках) були осаджені на підкладках Si та SiO₂ методом магнетронного розпилення. Порошки чистого елементарного Si (99.999%), Ge (99.99%) i Mn (99.9%) були змішані та зліплені методом спікання в плазмовому розряді (SPS) для одержання об'єкта розпилення необхідних розмірів (діаметром 50 мм та товщиною 5 мм). Відстань від мішені до підкладки становила 60 мм. Звичайний залишковий тиск у вакуумній камері розпилення становив ~6.10-6 Па. Як розпилювальний газ використовувався газоподібний аргон високої чистоти (1 клас) з тиском 0,1 Па. Плівки осаджували за різних температур підкладки, починаючи від кімнатної температури (КТ) до 300°С. Структуру цих плівок рентгенівською дифрактометрією (XRD) 3 досліджували використанням монохроматичного випромінюванням CuK_a. Дослідження трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) проводили з використанням мікроскопа JEOL JEM 2010, що працює при напрузі 200 кВ та оснащений енергетичним дисперсійним рентгенівським спектрометром (EDX) з роздільною здатністю 0,1 кеВ. Зразки були підготовані методом іонного полірування при 2 кеВ. Низька прискорювальна лля запобігання напруга була використана структурних пошкоджень. Температурну залежність електричного опору вимірювали за допомогою

чотириточкового методу. Вимірювання інфрачервоного (ІЧ) пропускання проводили за допомогою спектрометра Bruker IFS66v.

3.3.2 Структура нанокомпозитів

Жодної різниці не було виявлено в спектрах XRD плівок, нанесених на підкладки Si та SiO₂. Спектр XRD тонкої плівки Si-Ge-Mn, осадженої при кімнатній температурі, виявляє два широкі дифракційні піки (Рис. 3.22). Сильний пік при 27,7 градуса 2 Θ точно відповідає cF8 (111) Ge, тоді як другий широкий пік при куті близько 47 градусів 2 Θ відповідає аморфній фазі, багатій на кремній. Подібні спектри XRD були також отримані для плівок, нанесених на підкладку за температури до ~ 300°C.



Рис. 3.22. Спектри XRD зразка Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀ у щойно осадженому і відпаленому станах.

Розмір частинок сF8 Ge, оцінений за шириною дифракційного рефлексу площини (111) за формулою Шерера, становить близько 0,6 нм у плівках, осаджених за кімнатної температури, що добре відповідає кластерам MRO (medium range order, порядок середнього масштабу, проміжний між добре

відомими ближнім і дальнім порядками, які є типовими для аморфних і твердих тіл, відповідно), Рис. кристалічних окресленим на 3.23. ЩО спостерігаються в зображеннях ТЕМ з високою роздільною здатністю (HRTEM, high resolution transmission electron microscopy). У той же час, при дослідженнях на звичайному ТЕМ, достатній для ідентифікації контраст не спостерігався кристалів Ge. внаслідок малого розміру Дифракційні плями дуже не спостерігаються в електронній дифракційній картині з вибраної площі (selected area electron diffraction, SAED) (Рис. 3.23(b)), а структура електронної дифракції нанопроменя (nanobeam electron diffraction, NBED) представляє деякі гострі плями всередині аморфного гало, зумовленого кластерами Ge, як це можна побачити на Рис. 3.23(с). Важко побачити чіткі частинки на Рис. 3.23(а), оскільки їхній розмір є субнанометровим, хоча деякі впорядковані області можна ідентифікувати (Рис. 3.23 (d, e)), використовуючи HRTEM.



Рис. 3.23. (а) Зображення HRTEM щойно осадженого зразка Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀. Кола позначають деякі впорядковані області. (б) SAED і (с) NBED картини. Яскраву пляму на (с) позначено колом. (d) Збільшене зображення крайньої зліва окресленої зони на (а); (е) — її швидке перетворення Фур'є.

Аналіз EDX (Рис. 3.24) показав, що склад осадженої плівки суттєво не залежить від місця на підкладці. Фактичний склад був визначений як $66,0\pm1,3$ ат% Si, 24, $6\pm1,2$ ат% Ge i 8, $4\pm1,2$ ат% Mn, що дещо відрізняється від номінального складу, і ця відмінність може бути пояснена різною швидкістю розпилення атомів Si, Mn та Ge, присутніх у початковому сплаві. Така відмінність між складом початкового сплаву й осадженої плівки є типовою, і спостерігалась в багатьох інших системах [205, 206, 207].



Рис. 3.24. Спектр EDX досліджуваного зразка.

Розмір нанорозмірних частинок Ge збільшується при відпалі або осадженні при підвищених температурах підкладки. Наприклад, плівки, нанесені при температурі підкладки 200°С, мають розмір частинок Ge ~0,75 нм разом із залишковою аморфною фазою Si-Mn. Обробка при підвищених температурах (відпал при 773 К протягом 300 секунд у вакуумі) призвела до кристалізації залишкової склоподібної матриці Si-Mn у фазі tP296 Si₄₇Mn₂₇ разом із невеликим збільшенням розміру частинок Ge до ~1 нм (Рис. 3.22).

З положення центру мас лівого широкого піку в спектрі XRD на Рис. 3.22, стала ґратки сF8 Ge у щойно приготовленому стані становить 0,557 нм, а після відпалу при 773 К протягом 300 с - 0,568 нм. Як і спостерігалось в сплавах Si-Ge-Al-TM, досліджених раніше [204], стала ґратки наномасштабної фази сF8 Ge дещо менша у порівнянні з чистим Ge (0,5657 нм [208]) завдяки частковому розчиненню Si (Mn нерозчинний в кристалічному Ge [209]).

Причина осадження Ge може бути пов'язана з різницею ентальпії змішування атомних пар Si-Mn (-45 кДж / моль) та Ge-Mn (-32 кДж / моль) [210, 211]. Хоча ентальпія змішування атомної пари Si-Ge у рідкому стані також є негативною [210], можливий розрив змішуваності для системи Si-Ge при низькій температурі був передбачений моделюванням Монте-Карло [212]. Si може утворювати локальне аморфне середовище з Mn, коли осаджується наномасштабний Ge. Таким чином, витіснення Ge з аморфної фази відбувається через складну взаємодію всіх складових.

З мікроструктурної точки зору такі нові матеріали можна розглядати як композитні матеріали, в яких розмір і об'ємна частка кристалічних частинок, вбудованих в аморфну матрицю, є сильно залежними від вмісту Ge в сплаві та швидкості охолодження при затвердінні. Відпал аморфних напівпровідників також може призвести до утворення нанокристалітів, вбудованих в аморфну матрицю [213, 214]. Однак у цьому випадку зміна властивостей набагато менша, ніж в даних сплавах з високим вмістом металу.

3.3.3 Електропровідність нанокомпозитів

Питомий електричний опір сплаву при кімнатній температурі є порядку 10^{-2} Ом·см. Питомий електричний опір як функція температури в режимах охолодження та нагрівання показано на Рис. 3.25. Дані для обох циклів добре узгоджуються один з одним. Обидві криві показують напівпровідникову поведінку від 373 до 50 К, потім насичення (сповільнення зростання опору зі зменшенням температури) від 30 до 50 К, і нарешті виявляють швидкі зміни з позитивними коефіцієнтами нижче 30 К (вставка на Рис. 3.25). Тут слід зазначити, що скловидні сплави на основі Мg (Mg₈₀Cu₁₀Ag₁₀, Mg₇₀Zn₂₈Sn₂) показують аналогічну поведінку

з максимальним питомим опором близько 40 К [215, 216]. Однак, зростання опору при охолодженні від кімнатної температури до його максимального значення в сплаві на основі Si істотно вище, ніж в сплаві на основі Mg, де воно склало приблизно 4%. Таким чином, сповільнення зростання (і навіть зменшення) опору при зниженні температури може бути одним з видів переходу ізолятор / метал (перехід Мотта) [217]. Слід зазначити, що аморфний кремній не показує такого переходу [218]. Іншим можливим поясненням сповільнення зростання опору при зниженні температури є перехід від власного типу провідності до домішкового.



Рис. 3.25. Питомий електричний опір сплаву Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀ в залежності від температури, виміряний при охолодженні (чорна крива) та нагріванні (червона крива). Вставка показує збільшено область низьких температур.

Треба нагадати, що механічні та електричні властивості сплавів Al-Si-TM та Al-Ge-TM, вивчені близько трьох десятиліть тому [186], виявились сильно залежними від їхнього складу. Наприклад, питомий опір за кімнатної температури та твердість за Віккерсом сплавів Al-Si-TM та Al-Ge-TM збільшуються від 2,2 до 19,4 мкОм·м і від 200 до 1000 HV, відповідно, залежно від їхнього складу [186].

Це відкриває широкі можливості для "підгонки" електричних властивостей таких матеріалів під певні завдання.

Опір постійному струму в напівпровідниках зазвичай описується експоненціальною температурною залежністю

$$\rho = \rho_0 \exp(\Delta/kT),$$

де ρ_0 - множник перед експонентою, Δ - енергія активації, k=8,617·10⁻⁵ eB/K - стала Больцмана [217, 219]. При високих температурах власна провідність забезпечується тепловою активацією носіїв заряду над забороненою зоною і Δ пов'язана з шириною забороненої зони E_g : $\Delta \approx E_g$ / 2. Ми намагалися апроксимувати експериментальну криву питомого опору в інтервалі температур від 50 до 350 К експонентою, але хорошої підгонки досягнути не вдалось. Найкращий варіант показано на Рис. 3.26.



Рис. 3.26. Залежність питомого електричного опору сплаву Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀ від температури (чорна крива) та її апроксимація експоненціальним рівнянням, що описує власну провідність напівпровідника (червона крива).

Є багато експериментальних результатів типових напівпровідникових систем у літературі, які демонструють неекспоненціальну температурну залежність опору. В таких випадках часто стверджується, що основний механізм

переносу носіїв заряду — це стрибкова провідність (variable range hoping, VRH). Якщо перенос заряду відбувається за допомогою стрибкового механізму, то питомий опір повинен описуватись теоретичною формулою провідності VRH [221]:

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

де β визначається формою енергозалежного розподілу атомів домішки (distribution of impurity, DOI). Для енергетично незалежної DOI $\beta = 1/4$, тоді як для параболічного кулонівського розриву в DOI $\beta = 1/2$. Ми намагалися апроксимувати нашу експериментальну криву рівнянням VRH і встановили, що вона 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, $\beta = 0,369$ (Рис. 3.27). Хоча це неправильно вважати $\Delta = 0,56$ eB для SiMnGe, однак ми намагались апроксимувати дані, розглядаючи різні комбінації Δ та β , але комбінація, яка точно описує експериментальні дані, дає необгрунтовано високі значення Δ . Тому потрібні подальші дослідження для встановлення точного механізму провідності й природи переходу метал-ізолятор.



Рис. 3.27. Залежність питомого електричного опору сплаву Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀ від температури (чорна крива) та її апроксимація рівнянням "затягнутої" експоненти, що описує стрибкову провідність (червона крива).

3.3.4 ІЧ спектри нанокомпозитів

Спектри інфрачервоного пропускання зразка Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀ та чистої підкладки Si наведені на Рис. 3.28. IЧ спектри досить схожі; обидва показують характерні смуги при 614, 740, 820 та 840 см⁻¹, які являють собою комбінації коливальних смуг Si [221], та смуги на 1110 см⁻¹, яку можна пояснити коливаннями розтягу зв'язку Si-O внаслідок забруднення киснем. Зразок Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀ має широку смугу приблизно на 960 см⁻¹, яка відсутня в спектрі чистого Si. Цю смуга складно ідентифікувати однозначно. Можливо, аморфний стан матриці Si-Mn призводить до появи інших комбінацій коливальних мод, які є забороненими в кристалічній Si-матриці. Невеликі розміри кластерів Ge у зразку можуть бути відповідальними за відносно високу інтенсивність смуги та її широту. У будь-якому випадку хороше пропускання IЧ випромінювання може бути ще одним свідченням напівпровідникового характеру зразка Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀.



Рис. 3.28. Спектри IЧ пропускання зразка Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀ та чистої підкладки Si.

Висновки розділу 3

Як позитивно, так і негативно заряджені кремнієві субйодидні кластери. отримані при лазерній абляції об'ємного порошку тетрайодиду кремнію, були досліджені за допомогою часопрольотної мас-спектрометрії та було проведено ab initio розрахунки для їхніх структур. Утворення кластерів кремнію розглянуто як лазерно-індуковану полімеризацію порошку Sil₄. У спектрах додатно-заряджених кластерів виділяються три різні серії залежно від розміру: $Si_n I_{2n+1}^+$ (n = 1-6); $Si_n I_{4n/3+3}^+$ (n = 7-15); Si_nI_{3n²⁻⁷} (n = 16-22). Такий розподіл кластерів інтерпретовано в термінах процесів, які, ймовірно, протікають в процесі розширення факелу лазерно-індукованої плазми. Використовуючи розрахунки DFT, у першій серії виявлено, що (1) кластери є прямими ланцюгами, (2) прямий ланцюг стабілізується, утворюючи йодний міст при n = 3 або більше, і (3) місткова структура розташовується в центрі ланцюга. У другій серії встановлено, що (4) такі кластери - це багатоциклічні кільця п'ятикутників, і (5) число п'ятикутників зростає при n = 8, 11 і 14 після першого утворення п'ятикутника при n = 7. У третій серії встановлено, що (6) кластери є оболонками, і (7) кластер при n = 16 складається з восьми плоских п'ятикутників та одного зігнутого шестикутника. Навіть серед малих кластерів п'ятикутник є основним структурним елементом, а менше-членні кільця, такі як три-членні та чотири-членні, не виявлено. Шести-членне кремнієве кільце (ненасичене кільце) було виявлено, хоча воно не є поширеним кластером. Структури кремнієвих кластерів, пасивованих йодом, подібні до кластерів з водневою пасивацією. Зроблено висновок, що йод може бути використаний для пасивації кластерів кремнію як альтернатива водню. Навіть більше, пасивація йодом може забезпечити кращу модифікацію поверхні кластеру, ніж пасивація воднем, що є наслідком різниці в міцності їхніх зв'язків з кремнієм.

Лазерною абляцією кристалічного тетрайодиду германію отримано кластерні фази даного матеріалу. Показано еволюцію розмірності кластерів в залежності від їхнього розміру: точкові (0D), лінійні (1D), кільцеві (2D) і об'ємні (3D) структури. Серед періодичних серій кластерів, де склад кластерів та стабільність змінюються поступово, деякі кластери демонструють підвищену стабільність: Ge₂I₃⁺, Ge₉I₉⁺ і Ge₁₀I₉⁺. Квантово-

хімічні розрахунки використано для визначення структури кластерів. Обчислено їхні оптичні властивості. Такі кластери можуть бути корисними для утворення великих германієвих наноструктур з атомарною точністю, використовуючи знайдені стійкі германієві кластери як прекурсори або як будівельні блоки. Показано, що йод може використовуватися для інтактного термінування поверхонь кластерів германію.

Тонкі плівки SiGeMn були осаджені методом напилення на підкладках кремнію та SiO₂. Встановлено, що кластери Ge субнанометрового розміру однорідно розподіляються в аморфній матриці Si-Mn. Існування таких кластерів спостерігається за допомогою XRD та TEM. Такий композитний матеріал можна розглядати напівпровідниковий композитний матеріал. ШО містить ЯК субнаномасштабний Ge, при температурах вище 50 К. Швидке збільшення електропровідності нижче 30 К може бути розглянуте як своєрідний перехід ізолятор / метал (перехід Мотта). Електрична провідність такої композитної плівки описується стрибковим механізмом. Невеликі розміри кластерів Ge у зразку та аморфний стан матриці Si-Mn можуть бути відповідальними за високу інтенсивність піка IЧ поглинання частотою близько 960 см⁻¹ і його ширину.

РОЗДІЛ 4. КЛАСТЕРИ CdSe

4.1 Виготовлення наночастинок CdSe у водній фазі

Історично, колоїдна хімія широко використовується для синтезу наночастинок селеніду кадмію (НЧ CdSe). Зокрема, так званий синтез "три-ноктилфосфін (TOP) / три-н-октилфосфіноксид (TOPO)" був широко адаптований для виробництва малих НЧ CdSe з відносно вузьким розподілом за розмірами. У синтезі TOP/TOPO, вперше представленому Бавенді та ін. [222], НЧ CdSe синтезували з металоорганічних прекурсорів у гарячих неводних розчинах TOP/TOPO в інертній атмосфері. З тих пір було зроблено численні модифікації синтезу для одержання CdSe HЧ з відповідними розмірами та властивостями [223-228].

Після першого успішного застосування Брюсом та ін. [229], метод інвертованих міцел також широко використовувався для синтезу невеликих HU CdSe за помірних умов. Вони виготовили CdSe HU з діаметром 1-10 нм, додаючи Cd-прекурсори в AOT (біс (2-етилгексил) сульфосукцинат)/вода/гептанова мікроемульсія. Для виготовлення HU CdSe з бажаними властивостями було виконано різні способи синтезу методом інвертованих міцел [12, 230]. Особливо, використання амінів як молекул стабілізатора дозволило виготовити дуже маленькі магічні кластери CdSe з дуже гострими й інтенсивними піками поглинання [12].

Оскільки важливість використання саме водної фази зростає, були проведені деякі дослідження для синтезу водорозчинних НЧ CdSe. Основні зусилля були спрямовані на модифікацію поверхні НЧ CdSe, стабілізованих у гідрофобних органічних розчинниках: водорозчинності НЧ, як правило, досягали обміном лігандів [224, 231-233]. Типова процедура обміну лігандів включає або (1) заміну гідрофобних покривних молекул на гідрофільні молекули у водному алкогольному розчині з наступним очищенням одержаних НЧ методом осадження та знову розчинення [231, 232], або (2) видалення молекул гідрофобного покриття з

використанням спиртів або інших органічних розчинників, внаслідок чого НЧ. відбувається осадження незахищених 3 подальшим покриванням ΗЧ бажаними молекулами гідрофільного незахищених покриття. Однак процедури обміну лігандами є складними й включають процес осадження, який може змінити фізико-хімічні властивості НЧ.

Синтез НЧ CdSe у водній фазі привернув велику увагу [234-237], оскільки він може бути відносно простий і не вимагати процедур обміну лігандами для досягнення розчинності НЧ у воді. Для водно-фазного синтезу важливо використовувати водорозчинні молекули в процесі приготування. Правильне покриття гідрофобних за своєю природою поверхонь CdSe гідрофільними молекулами може забезпечити їхню високу стабільність у водних фазах. Рогач та ін. [234] синтезували НЧ CdSe ~1,4-3,2 нм в діаметрі у водних розчинах і показали залежність розміру наночастинок від покривних молекул: тіоалкоголі призводять до меншого розміру, ніж тіокислоти. Янг та ін. [235] повідомляли про синтез НЧ CdSe ~3 нм у діаметрі у водних розчинах, що містять полівінілпіролідон як покривні молекули. Чжоу та співавтори синтезували НЧ CdSe діаметром 2,3 і 3,4 нм у водних розчинах, що містять іони цитрату [236] та іони нітрилотриацетату [237], відповідно. Однак, синтезовані з водних розчинів НЧ CdSe, показали дуже широкі піки поглинання в порівнянні з продуктами, приготованими з органічних фаз, що вказує на їхній широкий розподіл за розмірами.

Раніше не повідомлялось про малі CdSe-HЧ, синтезовані у воді, з гострими піками поглинання, порівнянними з HЧ з гідрофобними покривними молекулами. В цьому розділі описано розроблений нами [238*-240*] водно-фазний синтез водорозчинних, дуже стабільних, надзвичайно малих HЧ CdSe з дуже гострим піком поглинання. Вони були одержані у формі лужних водних розчинів, що містять L-цистеїн (Cys) як молекули гідрофільного покриття, при кімнатній температурі в звичайній атмосфері. Представлено дослідження оптимізації умов синтезу, ролі функціональних груп цистеїну, довготривалої стабільності колоїдних розчинів, структурних і оптичних властивостей цих нанокластерів.

4.1.1 Деталі хімічного синтезу

Сульфат кадмію (CdSO₄·8/3H₂O), сульфіт натрію (Na₂SO₃), порошок селену (Se), 1 N розчин гідроксиду натрію (NaOH) та L-цистеїн (HSCH₂CH(NH₂)CO₂H) були придбані у Wako Pure Chemicals (Японія) і використовували як є, тобто без додаткового очищення чи обробки. Всі водні розчини готували на деіонізованій воді (Milli-Q вода, R > 18,2 МОм·см).

Розчин селеносульфату натрію (Na₂SeSO₃) отримували шляхом додавання 1,00 грама порошку Se та 4,78 грама Na₂SO₃ в 250 мл деіонізованої H₂O при магнітному перемішуванні. Розчин суміші нагрівали до 90°C та підтримували температуру щонайменше протягом 24 годин при магнітному перемішуванні в темряві. Одержаний розчин Na₂SeSO₃ зберігали за тих же умов і використовували протягом 4 днів.

Суѕ-покриті CdSe HЧ готували шляхом послідовного додавання бажаних кількостей NaOH (1N), Cys, CdSO₄·8/3H₂O (0,15 M) та Na₂SeSO₃ (0,05 M) в деіонізовану H₂O при кімнатній температурі, магнітному перемішуванні та звичайній атмосфері. Типовими концентраціями в розчинах приготування були $[Cd^{2+}] = 1,5, [Se^{2-}] = 0,375-3,0, [Cys] = 13,2, [NaOH] = 37,5 мМ. Отримані колоїдні розчини зберігали при кімнатній температурі при магнітному перемішуванні в темряві. Для зручності, будемо застосовувати "молярне співвідношення Se/Cd" та "молярне співвідношення Cys/Cd" для позначення прекурсорів Cys/Cd" в розчинах приготування, відповідно. Для простоти, кількість днів використовується для позначення тривалості реакції (або зберігання) від моменту додавання останньої хімічної речовини (Se-прекурсор).$

4.1.2 Вплив кількості молекул стабілізатора

Для оптимізації кількості Cys, різні кількості Cys були додані в розчини приготування, зберігаючи сталим молярне співвідношення Se/Cd = 0,50. На Рис. 4.1 показано набір найбільш гострих спектрів поглинання для Cys-покритих CdSe НЧ, синтезованих у серії різних молярних співвідношень Cys/Cd. Спектри оптичного поглинання були виміряні за допомогою спектрофотометра Hitachi U-2000. НЧ CdSe, приготовані при співвідношенні 2,2, показали широкий перший екситонний пік на 414 нм після 3-х годин зберігання. Потім пік розширився і зсунувся в червоний бік спектру, коли час зберігання досяг 16 днів. Подальше зберігання НЧ призвело до утворення осаду. Ці спостереження вказують на те, що молярне співвідношення Cys/Cd=2,2 є недостатнім для стабілізації НЧ. Синтезовані НЧ CdSe при співвідношенні 4,4 показали найгостріший перший екситонний пік на 420 нм після 4-денного зберігання, який потім поступово зменшувався і розширювався при зберіганні. Синтезовані НЧ CdSe при співвідношенні 8.8 показали найгостріший перший екситонний пік на 420 нм після 6-денного зберігання: його повна ширина у половині висоти (FWHM) становила 18 нм, що є дуже мало у порівнянні з НЧ, для яких ширина розподілу за розмірами була не більше 5%. Екситонний пік мало змінився (положення та ширина) за 1 місяць зберігання, що свідчить про формування дуже стійких НЧ при співвідношенні 8,8. НЧ CdSe, приготовані при співвідношенні 17,7, демонструють найгостріший перший екситонний пік (FWHM = 19 нм) на 420 нм після 3-х годин зберігання, який потім поступово зменшувався і розширювався зі збільшенням часу зберігання. Ті, що приготовані при співвідношенні 35,2, показали широкий перший екситонний пік на 418 нм після 3-х годин зберігання. Потім вони показали червоний зсув та розширення піку зі збільшенням часу зберігання. З огляду на гостроту та стійкість з часом першого екситонного піку, молярне співвідношення Cys/Cd = ~ 8,8 є оптимальним для отримання Cysпокритих CdSe HЧ за наших умов синтезу.



Рис. 4.1. Найгостріші й найінтенсивніші спектри поглинання Cys-покритих CdSe HЧ, приготованих у ряду різних молярних співвідношень Cys/Cd: (a) 2,20 (3 години), (b) 4,40 (4 дні), (c) 8,80 (6 днів), (d) 17,6 (3 години) і (e) 35,2 (3 години). Час у дужках позначає час зберігання зразка. Співвідношення Se/Cd = 0,50.

4.1.3 Вплив молярного співвідношення прекурсорів Se/Cd

Для оптимізації молярного співвідношення Se/Cd, Cys-покриті CdSe HЧ готували при різних молярних співвідношеннях Se/Cd, зберігаючи молярне співвідношення Cys/Cd на рівні 8,8, і вимірювали їхні спектри поглинання. На Рис. 4.2 показані найгостріші спектри поглинання HЧ, синтезованих у серії різних мольних співвідношень Se/Cd від 0,10 до 2,00. НЧ CdSe, приготовані при співвідношенні ≤0.50, показують гострий перший екситонний пік близько 420 нм, інтенсивність якого збільшується через різницю концентрації Se-прекурсора

зi (обмежувального реагенту) розчинах приготування збільшенням y співвідношення Se/Cd. Значення FWHM для екситонного піку HЧ, синтезованих при співвідношеннях 0,10, 0,25 і 0,50, дорівнюють 19, 18 та 18 нм, відповідно. Cys-покриті CdSe HЧ, виготовлені при співвідношенні > Проте 0.50. демонструють дуже широкий перший екситонний пік, який стає набагато ширшим зі збільшенням співвідношення, що свідчить про формування великих НЧ з широким розподілом за розмірами, у порівнянні з підготовленими при співвідношенні ≤0.50.



Рис. 4.2. Найгостріші й найінтенсивніші спектри поглинання Cys-покритих CdSe HЧ, приготованих у серії різних молярних співвідношень Se/Cd: (a) 0,10 (2 дні), (b) 0,25 (8 днів), (c) 0,50 (8 днів), (d) 1,00 (2 дні) і (e) 2,00 (1 день). Час у дужках позначає час зберігання зразка. Молярне співвідношення Cys/Cd = 8,8.

Для точного визначення молярного співвідношення Se/Cd, Cys-покриті CdSe НЧ синтезували при різних молярних співвідношеннях Se/Cd між 0.25 і 0.50 та виміряли їхні спектри поглинання. Як показано на Рис. 4.3, для першого екситонного піку його положення (420 нм) та FWHM (18 нм) практично не змінюються в цьому діапазоні молярних співвідношень Se/Cd, що свідчить про те, що ці НЧ є селективно стабільними й зростають до певного розміру та певної структури.



Рис. 4.3. Спектри поглинання для Cys-покритих CdSe HЧ при різних молярних співвідношеннях Se/Cd. Час зберігання = 8 днів. Молярне співвідношення Cys/Cd = 8,8.

Важливо зауважити, що спектральні особливості наших Cys-покритих CdSe НЧ, приготованих та стабілізованих у водних розчинах, дуже схожі на магічні кластери CdSe, покриті гідрофобними молекулами та стабілізовані в органічних розчинниках: в роботах [12, 222, 241] повідомляли про дуже подібні спектральні особливості для магічних кластерів CdSe, покритих TOP/TOPO, дециламіном та 3-амінопропілтриетоксисиланом, відповідно; вони оцінили, що розміри їхніх НЧ були приблизно 1,2, 1,5 і 1,7 нм в діаметрі, відповідно. Крім того, величина FWHM (18 нм) для наших НЧ дуже схожа на раніше описані найменші значення FWHM (18-20 нм) для високоякісних H4 CdSe [222, 12]. Це дозволяє припустити, що наші Cys-покриті H4-CdSe є тими самими "магічними" кластерами, що описані в [12].

4.1.4 Довгострокова стійкість НЧ CdSe

На Рис. 4.4 показана еволюція спектрів поглинання для Суѕ-покритих CdSe HЧ, що зберігались при кімнатній температурі в темряві. НЧ CdSe починають демонструвати дуже гострий та інтенсивний перший екситонний пік після 6 днів, а форма, інтенсивність та положення піку суттєво не змінюються з часом після цього. Залежні від часу інтенсивності та FWHM для піка показують, що пік стає вужчим зі збільшенням його інтенсивності. До 6 днів, поглинання збільшується з часом, а FWHM зменшується, що вказує на ріст та фокусування розмірів HЧ з часом. Між 6 та 16 днями, як поглинання, так і FWHM незначно змінюються, що свідчить про існування стабільних Cys-покритих CdSe HЧ. Після цього спостерігається незначне зменшення поглинання та мінімальне збільшення FWHM з часом зберігання, вказуючи на незначну деградацію НЧ. Проте НЧ, що зберігаються протягом 1 місяця, як і раніше, демонструють дуже різкий перший екситонний пік, порівнянний з тим, що для НЧ, які зберігались протягом 6-16 днів, що говорить про дуже високу стабільність HЧ, вибірково вирощених до певного розміру у водному середовищі.



Рис. 4.4. (Зліва) Еволюція спектрів поглинання для Cys-покритих CdSe HЧ з часом зберігання та (справа) відповідна еволюція інтенсивності та FWHM першого екситонного піку. Cys-покриті HЧ синтезували при молярному співвідношенні Se/ Cd = 0.25, а молярне співвідношення Cys / Cd становило 8.8.

Таким чином, в цьому підрозділі описано синтез дуже стабільних і малих Cys-покритих CdSe HЧ безпосередньо в лужних водних розчинах при кімнатній температурі. НЧ CdSe виявили дуже різкий перший екситонний пік на 420 нм (FWHM = 18 нм), що дуже подібно до "магічних" кластерів CdSe, стабілізованих молекулами гідрофобного покриття в органічних розчинниках, що вказує на формування "магічних" кластерів і в нашому випадку. НЧ CdSe мають чудову стійкість при кімнатній температурі в темноті: їхні характерні риси оптичного поглинання (інтенсивність і ширина екситонного піку) протягом місяця змінилися незначно, що свідчить про їхню надзвичайно високу стійкість у часі. Умови синтезу НЧ CdSe були дуже критичними для їхньої стабільності та оптичних властивостей: тільки НЧ, приготовані в спеціальних умовах (молярне відношення Se/Cd між 0,25 і 0,5, співвідношення Cys/Cd = ~ 9 та pH розчину ~ 12), мали відмінну стійкість з часом і показали типовий спектр з гострим піком поглинання. У цих умовах піки завжди з'являються майже на одній і тій же довжині хвилі, що вказує на те, що ці НЧ селективно стабільні й ростуть до певного розміру та певної структури.

4.2 Селективний за розміром ріст і стабілізація малих наночастинок CdSe у водному розчині

Стабільні колоїдні напівпровідникові наночастинки (НЧ) з атомарно точним складом викликають значний інтерес, оскільки вони мають визначену структуру, і їхні фізико-хімічні та оптичні властивості залежать від їхнього складу. Такі НЧ можуть звести до мінімуму невизначеність спричинену дисперсією за розмірами погано визначеною поверхнею і можуть бути дуже корисними або як конструктивні блоки для функціональних матеріалів у багатьох наукових та наявність технологічних областях. Попри численних публікацій про напівпровідникові НЧ з відносно вузьким розподілом за розмірами [222, 241-245], повідомлень про наночастинки, що складаються з певної кількості складових атомів і вироблені в макроскопічній кількості, мало [12, 246].

Макроскопічні кількості напівпровідникових НЧ із вузьким розподілом за розмірами або з певним числом складових атомів вироблялись виключно в органічних розчинниках[12, 222, 241-244, 246]. Муррей та ін. [222] синтезували CdS, CdSe та CdTe HЧ (1,2 - 11,5 нм у діаметрі, < 5% середньоквадратичний розкид за розмірами) шляхом піролізу металоорганічних реагентів у гарячому координаційному розчиннику. Херрон та ін. [246] готували Cd₃₂S₁₄(SC₆H₅)₃₆-(N, Nдиметилформамід)₄ кластери (діаметр ~1,5 нм) шляхом перекристалізації твердої речовини Cd₁₀S₄(SC₆H₅)₁₂ у розчині піридину і N, N-диметилформаміду. Касуя та ін. [12] представили напівпровідникові НЧ з точним атомарним складом. Вони виготовили макроскопічну кількість суміші стійких "магічних" кластерів (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄, стабілізованих у толуолі. На жаль, виготовлення НЧ в органічній фазі не є ні економічно ефективним, ні екологічним. Крім того, це вимагає, щоб НЧ стабілізувалися за допомогою гідрофобних покривних молекул, що є невигідним для застосувань, які потребують розчинних у воді НЧ, наприклад, у біологічних середовищах.

Виготовлення НЧ безпосередньо у водній фазі може бути відмінною альтернативою виготовленню їх в органічній фазі. Синтез у воді може бути дуже простим і добре відтворюваним, а також відносно економним та екологічним [247, 248]. Для цього малі органічні молекули з сульфгідрильними (-SH) та карбоксильними (-COOH) функціональними групами (далі - "меркаптокислоти") широко використовувалися як покривні молекули [247-251]. Сульфгідрильна група може координуватись з НЧ, тоді як карбоксильна група може сприяти електростатичній стабілізації колоїдних НЧ, а також допускає подальшу модифікацію їхньої поверхні для різних застосувань. Амінокислоти, що містять сульфгідрильну функціональну групу, такі як цистеїн (Cys) та гомоцистеїн, також були використані як покривні молекули для НЧ [252-255]. Проте структурні та оптичні властивості отриманих НЧ були набагато гіршими, ніж у НЧ, виготовлених методами звичайного синтезу в органічній фазі [248-255].

Простий і зручний спосіб виготовлення високостабільних НЧ СdSe безпосередньо у водному розчині при кімнатній температурі ми показали в роботі [238*]. Використання Суѕ як покривної молекули дозволило виготовити CdSe HЧ з дуже гострим і дуже стійким першим піком поглинання. Ширина та положення піку дуже схожі на такі для "магічних" ультрастабільних кластерів (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄, селективно вирощених в органічній фазі [12]. Ці висновки дозволяють припустити, що специфічна фізична структура та хімічна природа Суѕ грає важливу роль у селективному зростанні та оптичні властивості наночастинок. Тому систематичне дослідження впливу різних покривних молекул, особливо тих, що мають дуже тісно пов'язані фізичну структуру та хімічну природу, на структуру та

оптичні властивості НЧ може виявити важливу інформацію про конкретні ролі для кожної функціональної групи покривних молекул під час та після виготовлення НЧ. Результати можуть в кінцевому підсумку сприяти створенню зручного, ефективного способу виготовлення у водних середовищах водорозчинних, стабільних напівпровідникових наночастинок з надзвичайно вузьким розподілом за розмірами або з точним атомарним складом.

В цьому підрозділі описано наші дослідження впливу фізичної структури та хімічної природи цистеїну як покривних молекул при синтезі у водній фазі CdSe HЧ, які мають винятково вузький розподіл за розмірами та чудову колоїдну стійкість, опубліковані в [239*]. Ми синтезували CdSe HЧ у водному розчині, що містить Cys або одну з його похідних, що мають дуже тісно пов'язані фізичні структури та хімічну природу, і систематично досліджували вплив покривних молекул на оптичні (поглинання) і фізичні (розмір, обмеження розміру, розподіл за розмірами, а також коротко- та довгострокові стабільності) властивості НЧ.

4.2.1 Молекула цистеїну та її похідні

Цистеїн являє собою α-амінокислоту з трьома функціональними групами (амінна, сульфгідрильна та карбоксильна групи). Кожна з них має незв'язану пару (lone pair) електронів і, таким чином, може нести електричний заряд залежно від pH розчину. Це може сильно впливати на ріст і стабілізацію HЧ CdSe i, отже, впливати на їхні фізичні та оптичні властивості. Кожна функціональна група Cys може мати свої ролі як під час, так і після росту HЧ CdSe. Для дослідження цих питань ми синтезували серію HЧ CdSe у водних розчинах, що містять Cys або одну з її похідних: L-цистин (надалі позначимо як "цистин"), S-етил-L-цистеїн ("S-Ethyl-Cys"), L-цистеїн-метил-естер гідрохлорид ("CysME"), L-цистеїн-етилестер гідрохлорид ("CysEE"), N-ацетил-L-цистеїн ("N-ACys"), DL-гомоцистеїн ("HomoCys"). Схематичні малюнки покривних молекул, використаних в цьому дослідженні, показані на Рис. 4.5.



Рис. 4.5. Схематичні зображення молекул цистеїну та його похідних, що використовуються в даному дослідженні.

4.2.2 Методики синтезу та аналізу

4.2.2.1 Хімічні реактиви

Сульфат кадмію (CdSO₄·8/3H₂O), сульфіт натрію (Na₂SO₃), порошок селену (Se), 1М гідроксиду натрію (NaOH), L-цистеїн (Cys) та бромистий калій (KBr) були придбані у Wako Pure Chemicals (Японія). L-цистин (цистин), S-етил-Lцистеїн (S-EthylCys), DL-гомоцистеїн (HomoCys), гідрохлорид метилового естеру L-цистеїну (CysME), гідрохлорид етилового естеру L-цистеїну (CysEE), N-ацетил-L-цистеїн (N-ACys), іонообмінна смола MR-3 були придбана у Sigma-Aldrich (США). Всі хімічні речовини використовувались як є без додаткової очистки. Всі водні розчини готували на деіонізованій H₂O (Milli-Q, R > 18,2 МОм·см).

4.2.2.2 Синтез розчину Se-прекурсора

Розчин селеносульфату натрію (Na₂SeSO₃) використовували як Seпрекурсор. Розчин Na₂SeSO₃, як правило, отримували шляхом додавання 1,00 г порошку Se та 4,78 г Na₂SO₃ у 250 мл деіонізованої H₂O при магнітному перемішуванні. Розчин суміші нагрівали до 90°C, і температуру підтримували протягом принаймні 24 годин при помірному магнітному перемішуванні за кімнатних умов у темряві. Одержаний розчин Na₂SeSO₃ зберігався за тих же умов і використовувався протягом 4 днів. Концентрація розчину Na₂SeSO₃ становила 0,05 M.

4.2.2.3 Синтез CdSe HЧ

НЧ CdSe синтезували шляхом послідовного додавання певних кількостей 1 M NaOH, Cys або одного з його похідних, 0,15 M CdSO₄·8/3H₂O та 0,05 M Na₂SeSO₃ у деіонізовану H₂O за кімнатної температури при помірному перемішуванні магнітною мішалкою в звичайній атмосфері [238*]. Типові концентрації хімікатів у початковому розчині синтезу були: $[Cd^{2+}] = 1,5$; $[Se^{2-}] =$ 0,375; [Cys або його похідні] = 13,2; [NaOH] = 37,5 мМ. Отримані колоїдні розчини зберігали за кімнатної температури в темряві при безперервному магнітному перемішуванні.

4.2.2.4 Характеризація

УФ-видимого виміряні Спектри поглинання були 38 допомогою спектрофотометра U-2000 (Hitachi) в кварцових кюветах товщиною 1 см. Спектри IЧ поглинання були виміряні за допомогою фур'є-спектрометра IFS 66 V (Bruker). Зразки для ІЧ спектроскопії були приготовані наступним чином. Суз з порошком КВг були спресовані в пелети. Суз-покриті CdSe НЧ були очищені, застосовуючи іонообмінну смолу MR-3 (pH~9), нанесені на підкладку полірованого кристалічного Si, після чого висушені у вакуумі. Зображення ТЕМ були отримані за допомогою мікроскопа JEM-2000 (JEOL) за напруги 200 кВ. Зразки для досліджень ТЕМ були підготовлені шляхом нанесення та сушіння розчинів на стандартних мідних сітках, покритих вуглецем.

4.2.3 Ріст і стабілізація CdSe HЧ, покритих цистеїном

На Рис. 4.6 показано часову еволюцію спектрів поглинання для CdSe HЧ, покритих Cys.



Рис. 4.6. Часова еволюція спектрів поглинання для Cys-покритих CdSe NЧ. Вставки показують часову зміну положення (верхня вставка), інтенсивності (середня) та ширини (fwhm) (нижня) першого піка поглинання.

Спектр, виміряний через 2 години після початку реакції ($t_p = 2$ год), показує відносно різкий перший максимум поглинання на довжині хвилі 410 нм. Цей пік поступово зміщується в червоний бік спектру та зростає за інтенсивністю зі збільшенням часу реакції t_p до 4 днів. Після цього оптичне поглинання НЧ зазнає незначних змін у часі. Вставки на Рис. 4.6 чітко показують невеликі зміни положення, інтенсивності та повної ширини на половині висоти (FWHM) для першого піка поглинання за період до 3 місяців (це найдовший t_p, протестований у цьому дослідженні), що вказує на відмінну стабільність НЧ CdSe цього певного розміру. Це також вказує на те, що Cys може ефективно стабілізувати та захищати НЧ CdSe від подальшого росту, а також від композиційних змін у кисне-вмісному водному середовищі, попри відносно невеликий розмір цих НЧ.

Типовий спектр поглинання у стійкому стані (t_p = 7 днів) демонструє дуже гострий перший пік поглинання на 420 нм разом з меншими піками на 390 і 360 нм. Спектри збудження фотолюмінесценції (описані в наступному підрозділі) для Cys-покритих CdSe HЧ є практично ідентичні відповідному спектру поглинання, що дозволяє припустити, що менші піки при 390 і 360 нм можуть бути віднесені до збуджених станів екситонів на тих же НЧ CdSe. Особливості поглинання для наших НЧ дуже схожі на такі для селективно вирощених НЧ CdSe в органічній фазі [222, 241]. Вони майже ідентичні спектрам "магічних" кластерів (CdSe)33 та (CdSe)₃₄, стабілізованих у толуолі [12]. Положення першого піка поглинання показує, що наші НЧ мають дуже малий розмір ("ультрамалі"). Зображення ТЕМ на Рис. 4.7 чітко підтверджують це. Вони показують багато ультрамалих частинок разом з більшими агломератами, що складаються з декількох ультрамалих часток, хоча дуже важко визначити їхній точний розмір через низький амплітудний контраст зображення, що створюють такі малі частинки. Із зображень, однак, очевидно, що розмір НЧ є меншим за 2 нм (приблизно 1,4 - 1,8 нм). Це спостереження збігається з попередніми літературними даними: ультрамалий розмір (1,3 - 1,7 нм) було визначено для синтезованих в органічній фазі розмірноселективних НЧ CdSe, які демонструють різкий перший максимум поглинання біля 420 нм [12, 222, 241].



Рис 4.7. (а) Типові та (б) сильно збільшені зображення ТЕМ для Cys-покритих CdSe HЧ.

Всі наші спроби виявити дифракційний (фазовий) контраст, зумовлений кристалічною ґраткою частинок, (lattice fringes) виявились невдалими. Зображення ТЕМ, що демонструють чіткий дифракційний контраст для наших НЧ, спостерігались лише тоді, коли ми використали HRTEM (high resolution transmission electron microscopy, TEM з високою роздільною здатністю) з високою енергією електронів (напруга прискорення 300 кВ), що, як правило, спричиняло плавлення НЧ, а потім їх зростання до більших НЧ з кристалічною структурою (Рис. 4.8): зображення HRTEM для наших НЧ CdSe показує багато великих частинок (~ 5 нм); дифракційний контраст ("фрінджі") в зображенні кожної частинки вказує на кристалічну будову НЧ.



Рис. 4.8. HRTEM зображення HЧ CdSe.

Швидке перетворення Фур'є (FFT) зображення HRTEM (Рис. 4.9) показує гострі піки при малих значеннях міжплощинної відстані d (3.50, 2.15, 1.85 Å), які можна інтерпретувати як дифракцію від площин (111), (220) та (311) CdSe структури цинкової обманки (файл бази даних XRD PDF № 42-1411: сильні піки на 3,51, 2,15, 1,83 Å). Широкий пік близько 5,1 нм, показує середнім розмір сплавлених наночастинок.


Рис. 4.9. Швидке перетворення Фур'є зображення ТЕМ високої роздільної здатності.

У картині електронної дифракції з вибраної області (SAED) (Рис. 4.10) ясно видно багато яскравих дифракційних кілець, що вказує на кристалічну структуру частинок, таку ж, як і в зображенні НRTEM. У картині чітко видно структуру цинкової обманки (а = 6.073 Å, індекси площин підписано синім кольором) разом з невідомою ГЦК структурою (а = 4.77 Å, позначено червоним кольором). Піки для цинкової обманки CdSe набагато інтенсивніші, ніж ті, що відповідають невідомій ГЦК структурі, що вказує на те, що більшість частинок мають структуру цинкової обманки.



Рис. 4.10. Картина електронної дифракції з вибраної області (SAED) показана на вставці в правому верхньому кутку малюнка. Спектр показує результат її обробки (інтегрування інтенсивності по куту). Піки на спектрі позначені маленькими червоними хрестиками, надписано радіуси дифракційних кілець, з яких вони отримані, та в дужках вказано індекси відповідних кристалічних площин.

Спостереження таких великих НЧ CdSe зі структурою цинкової обманки є незвичним з трьох причин. По-перше, розмір ~ 5 нм надзвичайно великий у порівнянні з розміром (< 2 нм), оціненим за нашими іншими даними, та тими (1,3-1,7 нм), що повідомляються для НЧ CdSe з подібними оптичними характеристиками поглинання. По-друге, спостережувана кристалічна структура суперечить некристалічній структурі, виявленій нашими дослідженнями ТЕМ, які

були проведені при нижчій енергії електронного пучка. По-третє, структура цинкової обманки є незвичною для таких великих НЧ CdSe: структура цинкової обманки НЧ CdSe, як правило, виявляється для їхніх невеликих ядер, які утворюються на початку синтезу, але ця структура є доволі нестійкою і швидко перетворюється на структуру вюртциту, коли кристали стають більшими. Відповідно до концепції "магічних" кластерів (CdSe)33 і (CdSe)34, структура НЧ не повинна бути ні вюртцитом, ні цинковою обманкою. Всі ці міркування за результатами досліджень ТЕМ показують, що наші покриті цистеїном CdSe HU є ультрамалими НЧ, що мають структуру "магічних" кластерів, але вони перетворились у великі НЧ, що мають структуру цинкової обманки внаслідок кристалізації, плавлення, агломерації викликаних використанням та високоенергетичних електронних пучків.

Надзвичайно малий розмір наших НЧ обмежує їхнє дослідження за допомогою ТЕМ [256]. Аналіз спектрів XRD (наведений в наступному підрозділі) для концентрованих зразків наших НЧ виявив середню міжчастинкову відстань 1,73 нм, що вказує на ультрамалий розмір (< 1,73 нм) НЧ. Ці оцінені значення добре співвідносяться з розміром (близько 1,7 нм), розрахованим з використанням емпіричної апроксимаційної функції, що пов'язує розмір частинок з положенням першого максимуму поглинання [242]. Таким чином, будемо надалі вказувати розмір наших НЧ, оцінений з положення першого максимуму поглинання (fwhm ~ 17,5 нм) для наших НЧ значно краща, ніж для CdSe HЧ, синтезованих в органічній фазі, (fwhm ~ 26 нм) розміром близько 1,7 нм і розкидом за розмірами ~ 2,7% [244]. Цікаво, що гострота піка наших НЧ дуже подібна до такої (fwhm ~ 18.0 нм) для "магічних" кластерів (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄, що мають особливі вкладено-оболонкові структури, але такий самий розмір [12]. Це вказує на дуже вузький розподіл за розмірами наших НЧ.

Ці спостереження дозволяють припустити, що наші Cys-покриті CdSe HЧ є селективно вирощеними ультрамалими HЧ, що мають певний розмір, надзвичайно вузький розподіл за розмірами та відмінну стабільність. Вони також вказують на

те, що Суѕ є прекрасною молекулою ліганду у водному розчині для обмеження селективного росту НЧ CdSe розміром приблизно 1,7 нм, що мають перший пік поглинання на 420 нм, а також для підтримки їх надзвичайно вузького розподілу за розмірами та відмінної стабільності.

4.2.4 Ролі кожної функціональної групи та інтерфейсна структура цистеїну

Після додавання Cd-прекурсора (йонів Cd²⁺), розчини синтезу, що містили один з типів покривних молекул без сульфгідрильної групи (цистин або S-EthylCys), випадали білим осадом, тоді як розчини, що містили інші покривні молекули, не виявляли ні змін кольору, ні осаду. За наших умов синтезу (pH ~ 12) як сульфгідрильні, так і карбоксильні групи Cys є негативно зарядженими тіолатними (тіолати — це похідні тіолу, в яких атом металу заміщає водень, приєднаний до сірки RSH => RS⁻M⁺) та карбоксилатними (аналогічно) групами, відповідно, тоді як амінова група залишається незарядженою (pK_a ~ 10.28, 8.18 і 1.96 для -NH₃⁺, -SH і -CO₂H, відповідно) [257]. Ці спостереження та значення рК наводять на думку, що негативно заряджена тіолатна група в основному відповідає за стабілізацію іонів Cd²⁺ у розчині синтезу, оскільки у цистині та S-EthylCys сульфгідрильна група відсутня, на відміну від інших, при тому, що вони мають незаряджену амінну і негативно заряджену карбоксилатну групи. Це можна пояснити сильною нуклеофільністю тіолатної групи. Її нуклеофільність сильніша, ніж іонів гідроксиду, і тому вона може легко утворювати стабільні комплекси з іонами Cd²⁺ в лужному водному розчині [251, 258, 259]. Хоча й амінні, й карбоксилатні групи здатні утворювати комплекси з іонами Cd²⁺ [248], вони слабкіші нуклеофіли, ніж іони гідроксиду. Таким чином, в лужному водному розчині, що містить лише цистин або S-EthylCys як покривну молекулу, резонно очікувати випадіння Cd(OH)₂ в осад.

Для подальшого вивчення ролей інших функціональних груп Cys, були виміряні спектри інфрачервоного поглинання (IЧ) вільного-Cys (вільного незв'язаного цистеїну) і ліганд-Cys (Cys, зв'язаного на поверхні наночастинок).

Спектр для ліганд-Суз сильно відрізняється від спектра для вільного-Суз, як показано на Рис. 4.11.



Рис. 4.11. Спектри IЧ поглинання для вільного-Суз (синя лінія) та Cys-покритих CdSe HЧ (червона лінія).

ІЧ-спектр для вільного-Суѕ дуже схожий на попередні літературні дані [260-262]. Спектр показує характерні смуги поглинання, що відповідають цвіттеріонній формі α-амінокислот, а також інші ознаки сульфгідрильної групи: асиметричні (1589 см⁻¹) та симетричні (1425 см⁻¹) смуги розтягування CO₂⁻; характерні комбінаційні коливання асиметричної деформації NH₃⁺ і стриманого обертання NH₃⁺ (2150 — 1900 см⁻¹); смуга розтягування зв'язку SH (2551 см⁻¹) та сусідні складні смуги груп SH, що беруть участь у формуванні водневих зв'язків; CH₂ і CH (3000 — 2800 см⁻¹); широкі і сильні смуги розтягування NH³⁺ (3176 і 3041 см⁻¹), характерні для солей амінів. Спектр ліганд-Суѕ також показує асиметричні (1591 см⁻¹) та симетричні (1425 см⁻¹) розтягувальні коливання CO₂⁻, що вказує на наявність вільної карбоксилатної групи. Добре помітні смуги розтягування на 2926 і 2854 см⁻¹ підтверджують наявність вуглеводнів (CH₂ і CH з ліганду-Cys). Спектр, однак, не демонструє жодних комбінаційних смуг асиметричної деформації NH³⁺ та стриманого обертання NH³⁺. Крім того, відсутність будь-якої комбінаційної смуги в області 2700 — 2300 см⁻¹ є характерної ознакою вторинного NH₂⁺ [262]. Ці спостереження вказують на те, що амінна група ліганд-Cys не містить електричного заряду при pH ~ 9, де би можна було очікувати цвіттеріонну форму Cys. Потужна смуга розтягувальних коливань на 3246 см⁻¹ з широким високочастотним плечем вказує на існування зв'язаних груп NH₂ або NH [260-263]. Відсутність будь-яких ознак смуги розтягувальних коливань SH означає, що в ліганд-Cys сірка є зв'язаною з HЧ. Загалом, дані IЧ спектроскопії підтверджують, що як S (сульфгідрильна група), так і N (амінова група) в ліганд-Cys безпосередньо зв'язані з HЧ, але його карбоксильна група перебуває у формі вільної карбоксилатної групи.

Первинна координація між сульфгідрильною групою Суѕ та поверхневими атомами Cd в наночастинці є очікуваною, враховуючи сильну нуклеофільність тіолатної групи. Однак, вторинна координація між аміногрупою і поверхнею Cd, здається, суперечить попереднім повідомленням про існування вторинної координації між карбоксилатною групою меркаптокислот і йонами Cd²⁺ або між карбоксильною групою і поверхневими атомами Cd в наночастинках на базі кадмію [249, 250, 264, 265]. Це можна пояснити зважаючи на pH розчину, в якому відбувається реакція, а також на нуклеофільність нейтральних амінів та карбоксилатних груп. Амінна група Cys не містить електричного заряду в розчині синтезу (pH ~ 12), і в цілому нуклеофільність нейтральної групи аміну трохи сильніша, ніж групи карбоксилату. Таким чином, група аміну може мати пріоритет над карбоксилатною групою для вторинної координації. Первинна та вторинна координація ліганд-Cys може залишити карбоксилатну групу у просторовому положенні, яке є несприятливим для координації з HЧ. Також можливо, що просторова структура Cys несприятлива для вторинної координації його карбоксильної групи. Це може бути частково підтверджено попереднім повідомленням про координаційну структуру в Cys-покритих CdSe/CdS HЧ, виготовлених у водному розчині при pH = 9,2; лише первинну координацію спостерігали між сульфгідрильною групою ліганд-Cys та поверхнею Cd [252]. При pH = 9,2 амінна група повинна бути протонована і, отже, не може брати участь у координації, тоді як карбоксильна група, як можна очікувати, існує як карбоксилатна форма і, отже, бере участь у координації.

Наведені вище спостереження вказують на таке. Сульфгідрильна група Cys стабілізує іони Cd²⁺ в лужному водному розчині. Ліганд-Cys діє як бідентатний ("двозубий") ліганд: сульфгідрильна група координується з поверхнею Cd, і амінна група також бере участь у координації з поверхнею Cd. Карбоксильна група перебуває в негативно зарядженій карбоксилатовій формі, що сприяє електростатичній стабілізації колоїдних HЧ CdSe.

Як координаційна структура, так і просторова геометрія ліганд-Суз можуть суттєво сприяти його відмінній функціональності в ролі ліганда. Виміряні спектри УФ-видимого та ІЧ поглинання для НЧ дозволяють припустити, що просторова геометрія бідентатного ліганду-Суѕ при його прямий взаємодії з поверхнею кадмій-селенового ядра (далі, називатимемо "біля-інтерфейсна просторова геометрія") підходить для ефективного обмеження початкового селективного зростання НЧ до розміру приблизно 1,7 нм. Порівняно компактна просторова інтерфейсна геометрія, а також порівняно сильна бідентатна координація ліганд-Cys забезпечує вузький розподіл НЧ за розмірами та запобігає їхнім подальшим змінам. Крім того, відносно компактна просторова геометрія ліганд-Суз у її зовнішній частині (далі - "зовнішня просторова геометрія"), яка є тією частиною, яка безпосередньо контактує з молекулами водного розчину синтезу, а також електростатичну стабілізацію забезпечує завдяки зарядженій негативно карбоксилатній групі, суттєво сприяє довготривалій стабільності CdSe HЧ.

4.2.5 Вплив фізичної структури та хімічної природи покривних молекул

Спектр поглинання НЧ CdSe, покритих CysME, (Рис. 4.12a) суттєво змінюється з часом реакції t_p. Спектр при t_p = 2 години дуже схожий на відповідний для Суз-покритих НЧ, за винятком трохи ширшого піку біля 420 нм. Коли збільшується t_p, спостерігається швидке зменшення інтенсивності й розширення цього піка. За три дні пік стає набагато меншим та ширшим і з'являється нова широка довгохвильова смуга поглинання з центром близько 475 нм. Раніше повідомляли про спостереження першого максимуму поглинання біля 475 нм для розмірно-селективних НЧ CdSe, стабілізованих в органічних розчинниках [12, 222, 241], що вказує на те, що наші НЧ, покриті CysME, з піком поглинання на 475 нм також можуть бути розмірно-селективними НЧ. Після цього пік біля 420 нм стає поступово меншим, а довгохвильове крило показує невелике збільшення інтенсивності без помітного зміщення його краю. Всі ці спектральні зміни вказують на те, що спочатку виростають стабільні розмірно-селективні CysME-покриті CdSe HЧ, а їхні структура, розмір та розподіл за розмірами є дуже подібними до таких для Cys-покритих НЧ; однак, НЧ (приблизно 1,7 нм) з першим піком поглинання на 420 нм зберігають свою стійкість лише протягом короткого періоду часу і поступово зростають до більших розмірно-селективних НЧ (приблизно 2,1 нм) з першим піком поглинання на 475 нм [242]. Крім того, спостереження вказують на те, що CysME є досить ефективним як для обмеження вибіркового росту НЧ CdSe розміром приблизно 1,7 нм, так і для підтримки їхнього вузького розподілу за розмірами у короткостроковій перспективі, але це є неефективно для підтримки їхньої довготривалої стабільності. Результати також показують, що CysME є досить ефективним для обмеження селективного росту НЧ CdSe на трохи більших розмірах, приблизно 2,1 нм, але цей ліганд є неефективним для їхнього вузького розподілу за розмірами та лише помірно ефективний для їхньої коротко- та довготривалої стабільності.



Рис. 4.12. Еволюція спектрів УФ-видимого поглинання для НЧ CdSe, покритих похідними Cys. (а) цистеїн-метиловий естер (CysME), (б) цистеїновий етиловий естер (CysEE), (в) N-ацетил-L-цистеїн (N-ACys) і (г) гомоцистеїн (HomoCys).

З огляду на структури Cys та CysME, можна очікувати, що CysME-ліганд буде діяти як бідентатний ліганд. Таким чином, ліганд-CysME може обмежувати початковий селективний ріст НЧ до розміру приблизно 1,7 нм, як це робить ліганд-Cys. Проте відсутність вільної, зарядженої функціональної групи, яка

сприяє електростатичній стабілізації вирощених НЧ, призводить до можливої деградації, за якою відбувається поступова трансформація НЧ до більших селективних розмірів (близько 2,1 нм). Крім того, зовнішня просторова геометрія ліганду-CysME є порівняно громіздкою через її складну естерну групу. Напевно, CysME-ліганд занадто громіздкий для підтримки стійкості ультрамалих НЧ CdSe розміром близько 1,7 нм довгий час.

Особливості поглинання НЧ CdSe, покритих CysEE, (Рис. 4.12b) дуже подібні до властивостей НЧ, покритих CysME, за винятком трохи ширшого, менш інтенсивного піку на 420 нм та трохи більшого довгохвильового крила. Ці незначні відмінності можна пояснити, головним чином, структурною відмінністю молекул їхніх лігандів. Зовнішня просторова геометрія ліганд-CysEE є трохи більшою, ніж ліганд-CysME. Отже, перший трохи менш ефективний, ніж останній, для стабілізації ультрамалих НЧ розміром близько 1,7 нм. Вплив CysEE на селективний ріст і стабілізацію NP CdSe дуже схожий на CysME.

Особливості поглинання N-ACys-покритих CdSe HЧ (Рис. 4.12c) значно відрізняються від характеристик HЧ CdSe, покритих Cys, CysME та CysEE. Спектр при $t_p = 2$ год показує широкий пік поглинання поблизу 360 нм, а також слабке плече з центром біля 400 нм. 3-денний час реакції призводить до того, що пік на довжині хвилі 360 нм стає більш помітним, причому, без істотних змін у його абсолютній інтенсивності, а плече перетворюється у виразний і інтенсивний пік на 400 нм. Це вказує на співіснування переважно двох різних розмірів селективно-розмірних CdSe HЧ, що демонструють відповідні перші максимуми поглинання на довжинах хвиль 360 і 400 нм. Раніше повідомлялось про спостереження перших максимумів поглинання поблизу 360 і 400 нм для окремо синтезованих селективних за розміром НЧ CdSe [234, 241, 244], що свідчить про те, що наші N-ACys-покриті НЧ також можуть бути розмірно-селективними НЧ різних розмірів. Альтернативним поясненням наявності двох піків поглинання в цьому зразку може бути концепція утворення нанопластинок (nanoplatelets), детально розглянута в Розділі 5. Спектр при $t_p = 7$ днів показує розширення і синій зсув піку поблизу 360 нм, а також розширення піку біля 400 нм без значної зміни його положення. Ці спостереження вказують на те, що N-ACys не в змозі підтримувати стійкість НЧ. Пік біля 360 нм змінюється швидше, ніж близько 400 нм. Спектри при t_p = 10 днів або довше показують широкий пік біля 400 нм та дуже широкий пік біля 360 нм. Проте, обидва піки мають підвищену абсолютну інтенсивність в порівнянні з відповідними піками при більш короткому t_p. Ці спостереження вказують на безперервне утворення N-ACys-покритих НЧ з першим максимумом поглинання близько 400 нм при збільшенні t_n. Крім того, спостереження вказують на те, що N-ACys дуже ефективно обмежує селективний ріст ультрамалих HЧ CdSe з розмірами (приблизно 1,2 і 1,5 нм), що мають перші максимуми поглинання на довжинах хвиль 360 і 400 нм, відповідно [242]. Вони також вказують на те, що N-ACys є досить ефективним для початкового "фокусування" вузького розміру НЧ, як можна зробити висновок з вузькості їхнього першого максимуму поглинання. Ширина (FWHM) двох перших піків поглинання (t_p = 3 дні) трохи менша за 40 нм. Це значення трохи менше, ніж FWHM ~ 47 нм для вирощених в органічній фазі CdSe HЧ з розкидом за розмірами ~ 4.6% [244]. Зміна з часом спектрів поглинання означає, що N-ACys є помірно ефективним для короткочасної стабільності НЧ з розміром близько 1,2 нм, але неефективний для короткотривалої стабільності NP з розміром близько 1,5 нм. Це далі вказує на те, що N-ACys є слабким для досягнення тривалої стабільності двох різних розмірів НЧ CdSe.

Такі особливості "роботи" ліганда N-ACys можуть бути віднесені до його Nацетильної групи. Слабка нуклеофільність N-ацетилового азоту не дозволяє координувати його до поверхні Cd. Таким чином, N-ACys може координуватися з НЧ тільки через його атом S, тому він діє як монодентатний ліганд. Це припущення може бути підтверджене різницею положень перших максимумів поглинання для N-ACys- та Cys-покритих CdSe HЧ. Перші мають пік на коротшій довжині хвилі, ніж останній. Це малоймовірно, якщо N-ACys виступатиме як бідентатний ліганд, оскільки він набагато більший, ніж Cys, i, отже, менш ефективний для стабілізації менших НЧ. Монодентатний ліганд-N-ACys може мати меншу біля-інтерфейсну об'ємну просторову геометрію, ніж бідентатний ліганд-Cys. Таким чином, ліганд-N-ACys може обмежувати початковий селективний ріст НЧ до менших розмірів (приблизно 1,2 і 1,5 нм), ніж Cys-покриті НЧ CdSe (приблизно 1,7 нм). Проте його зовнішня просторова геометрія, здається, надто великою, завдяки N-ацетиловій і карбоксилатній групам, для підтримки стійкості ультрамалих НЧ, що призводить до дестабілізації та загальної поганої стабільності НЧ.

НотоСуѕ-покриті CdSe HЧ показують поступове червоне зміщення свого першого максимуму поглинання зі збільшенням t_p до 7 днів, а потім вони підтримують положення піка на 400 нм (Рис. 4.12d). НЧ CdSe дуже стабільні, що слідує з незначних змін піка та відсутності довгохвильового плеча в поглинанні навіть при $t_p = 1$ місяць. Ці спостереження означають, що НотоСуѕ дуже ефективний для обмеження селективного росту НЧ CdSe розміром близько 1,5 нм, які мають перший максимум поглинання на 400 нм, а також для підтримки їхньої коротко- та довготривалої стабільності. Крім того, НотоСуѕ є помірно ефективним для їхнього вузького розподілу за розмірами, як можна зробити висновок з помірно гострого першого піка поглинання. Його ширина (FWHM) при $t_p = 7 - 30$ днів) становить 44 нм, що трохи менше, ніж FWHM ~ 47 нм синтезованих в органічній фазі HЧ CdSe з розподілом за розмірами ~ 4.6% [244].

Специфіка "роботи" ліганд-НотоСуѕ може бути віднесена до наявності додаткової групи CH₂ між фрагментами SH і CH₂CH (NH₂)CO₂H. Цілком природно очікувати координацію між атомом S молекули HomoCys та поверхнею Cd завдяки сильній нуклеофільності тіолатного йону. Через наявність CH₂, група аміну може бути розташована надто далеко від поверхні HЧ, щоб бути залученою до вторинної координації. Тому HomoCys координується до HЧ лише через його атом S, діючи як монодентатний ліганд. Схожості в положенні першого максимуму поглинання (400 нм) для N-ACys- і HomoCys-покритих CdSe HЧ підтверджують наше припущення, що як N-ACys, так і HomoCys діють як монодентатні ліганди, оскільки вони не мають достатньо активного або достатньо близького атома азоту в амінній групі, щоб вторинно координувати НЧ. Тому ліганд-НотоСуѕ може ефективно обмежувати вибіркове зростання НЧ до розміру (приблизно 1,5 нм) меншого, ніж ростуть Cys-покриті CdSe НЧ (приблизно 1,7 нм). Завдяки порівняно простій і компактній структурі, ліганд-НотоСуѕ може мати відносно компактні як біля-інтерфейсну, так і зовнішню просторові геометрії. Крім того, цей ліганд має вільну негативно заряджену карбоксилатну групу, що сприяє електростатичній стабілізації НЧ. Тому він дуже ефективний для підтримки коротко- та довготривалої стабільності НЧ CdSe розміром близько 1,5 нм.

В Табл. 4.1 об'єднано висновки про вплив покривних молекул на селективний ріст НЧ CdSe та їхню стабілізацію.

Таблиця 4.1. Вплив покривних молекул на селективний ріст і стабілізацію CdSe НЧ. Позначення: о - відмінно; с - середньо; х - погано.

покривна	положення	розмір	обмеження	фокусування	коротко-	довго-
молекула	піка*, нм	НЧ**,	розміру	розподілу за	тривала	тривала
		НМ		розмірами	стабільність	стабільність
Cys	420	1,7	0	0	0	0
CysME	420	1,7	0	0	0	Х
	475	2,1	0	Х	с	с
CysEE	420	1,7	0	0	с	Х
	475	2,1	0	Х	с	с
N-ACys	420	1,7	Х	Х	Х	Х
	400	1,5	0	0	Х	Х
	360	1,2	0	0	с	Х
HomoCys	420	1,7	X	Х	Х	Х
	400	1,5	0	0	0	0

* - положення першого максимуму поглинання.

** - оцінений діаметр з емпіричної залежності положення екситонного піка поглинання CdSe HЧ від їхнього розміру [242].

Суѕ дозволяє досягти розмірно-селективних, ультрамалих НЧ CdSe, що демонструють відмінні коротко- та довготривалі стабільності. Суѕ діє як бідентатний ліганд і в значній мірі сприяє селективному зростанню НЧ з певним розміром (близько 1,7 нм), а також їхньому вузькому розподілу за розмірами. Його карбоксильна група сприяє довготривалій стабільності НЧ завдяки електростатичній стабілізації. Відносно компактна структура Суѕ дозволяє йому приймати відносно компактні біля-інтерфейсну та зовнішню просторові геометрії. Це допомагає ультрамалим НЧ підтримувати їхню відмінну коротко- та довготривалу стійкість.

Як CysME, так і CysEE можуть діяти як бідентатні ліганди й обмежувати селективний ріст HЧ CdSe певного розміру (близько 1,7 нм). Проте через досить велику зовнішню просторову геометрію та відсутність вільної зарядженої карбоксильної групи CysME та CysME менш ефективні, ніж Cys, для стабілізації ультрамалих HЧ CdSe протягом тривалого часу, що призводить до поступового перетворення їх у більші (~ 2,1 нм) НЧ.

N-ACys забезпечує вибіркове зростання ультрамалих CdSe HЧ різних розмірів (близько 1,2 і 1,5 нм). Він може діяти як монодентатний ліганд і, отже, мати більш компактну біля-інтерфейсну просторову геометрію, ніж ті, що діють як бідентатні ліганди (Cys, CysME та CysEE), попри те, що він є більшим, ніж решта. У зв'язку з цим, N-ACys може ефективно обмежувати селективний ріст HЧ для розмірів, менших за розміри Cys-покритих CdSe HЧ. Проте його зовнішня просторова геометрія є надто громіздкою, щоб підтримувати стійкість цих ультрамалих HЧ, що призводить до їхньої дестабілізації та поганої стійкості.

НотоСуѕ може забезпечити відмінний шлях селективного росту ультрамалих НЧ CdSe (близько 1,5 нм), що демонструють відмінну коротко- та довготривалу стабільність. HomoCys може виступати як монодентатний ліганд і, отже, мати більш компактну біля-інтерфейсну просторову геометрію, ніж ті, що діють як бідентатні ліганди. У зв'язку з цим він може ефективно обмежувати селективний ріст НЧ до розміру (приблизно 1,5 нм) меншого, ніж Cys-покриті

CdSe HЧ. Крім того, його зовнішня просторова геометрія є відносно компактною, що допомагає ультрамалим НЧ підтримувати їхню коротко- та довготривалу стабільність без подальшого зростання.

Таким чином, в цьому підрозділі ми дослідили вплив фізичної структури та хімічної природи покривних молекул на вибіркове зростання та стабілізацію малих H4 CdSe у водному розчині при кімнатній температурі в звичайній атмосфері, використовуючи цистеїн та його похідні як молекули, що покривають H4. Серія досліджень з покривними молекулами з дуже тісно пов'язаними фізичними структурами та хімічною природою виявила специфічні ролі для кожної функціональної групи Cys, а також вплив фізичної структури та хімічної природи покривних молекул на розмір, обмеження розміру, розподіл за розмірами й коротко- та довгострокову стабільність H4 CdSe.

Сульфгідрильна група Cys стабілізує йони Cd²⁺ в лужному водному розчині. Сульфгідрильна група ліганд-Cys координується до поверхні Cd; його амінна група також бере участь у його зв'язку з поверхнею Cd; проте його карбоксильна група перебуває в негативно зарядженій карбоксилатовій формі, що сприяє електростатичній стабілізації колоїдних H4 CdSe.

Наші дослідження [239*] показали наступні тенденції. Для селективного росту та стабілізації напівпровідникових НЧ у водному розчині молекули, що їх покривають, повинні мати принаймні одну функціональну групу зі сильною нуклеофільністю, а також іншу вільну заряджену функціональну групу. Монодентатні ліганди є більш ефективними, ніж бідентатні ліганди, для обмеження малого розміру НЧ, тоді як перші є менш ефективними, ніж другі для отримання вузького розподілу за розмірами НЧ. Покривні молекули з відносно великою біля-інтерфейсною просторовою геометрією призводять до НЧ з поганою коротко- та довготривалою стійкістю, тоді як ті, що мають відносно компактну біля-інтерфейсною просторову геометрію, призводять до НЧ з принаймні помірною короткочасною стійкістю. Покривні молекули, що мають відносно компактну зовнішню просторову геометрію, призводять до НЧ з відмінною довготривалою

стійкістю, тоді як ті, що мають відносно об'ємну зовнішню просторову геометрію, призводять до НЧ з найгіршою довготривалою стійкістю. Наші результати чітко показали загальні тенденції щодо можливості селективного росту стабільних НЧ CdSe з певними розмірами у водному розчині шляхом вибору та, можливо в майбутньому, розробки відповідних покривних молекул.

4.3 Наночастинки CdSe з чітко визначеною кількістю складових атомів, синтезовані у водній фазі

Напівпровідникові наночастинки (НЧ), стабілізовані на добре визначених значеннях кількості складових атомів, дуже привабливі, тому що ці НЧ можуть бути однозначно виготовлені саме з цим конкретним значенням їхнього складу, а розташування їхніх атомів та пов'язані з ними оптичні та фізичні властивості можуть сильно відрізнятись від тих, що стосуються їх об'ємної кристалічної фази. Такі особливі та якісні напівпровідникові НЧ можуть бути дуже корисними як блоки лля функціональних матеріалів v нанофізиці конструктивні та нанотехнологіях. На сьогодні існує багато літератури щодо відносно великих напівпровідникових НЧ (d > 2 нм) з вузьким розподілом за розмірами, які були ідентифіковані переважно як фрагменти об'ємної кристалічної структури за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та / або рентгенівської дифракції [222, 241-245, 256. 266]. (XRD) Літератури щодо менших напівпровідникових НЧ (тобто, d < 2 нм) порівняно мало [222, 241-244], і в більшості випадків їхні структури не були точно визначені.

Для виготовлення таких високоякісних напівпровідникових НЧ значну увагу приділено надзвичайно малим колоїдним напівпровідниковим НЧ (як правило, в межах розміру 1-2 нм) з монорозмірними ансамблями та високою стійкістю [241, 245, 256, 267-279]. Такі НЧ, які називають "магічними" кластерами (МК), мають локальний мінімум хімічного потенціалу завдяки їхній конфігурації замкнутої оболонки, і вони можуть мати добре визначені хімічні та фізичні структури [245, 268, 272]. Вони характеризуються надзвичайно гострими піками поглинання при добре визначених енергіях завдяки їхньому дискретному розміру, а також підвищеною стабільністю щодо сусідніх розмірів завдяки їхнім енергетично стабільним конфігураціям. Було декілька повідомлень про напівпровідникові МК [241, 245, 256, 267-279], хоча їх дуже мало в порівнянні з тими, що стосуються звичайних колоїдних напівпровідникових НЧ. Більшість публікацій стосуються МК халькогенідів кадмію, які були утворені і як кінцеві продукти реакції, і як проміжні продукти для подальшого росту більших або різноманітних НЧ [241, 245, 256, 267-279]. У 1998 році Пташек та ін. [241] повідомили про три різні сімейства колоїдних МК CdSe, які виявляють надзвичайно гострі перші максимуми поглинання на 280, 360 і 410 нм, відповідно. Їхні відповідні розміри складали 0,42, 0,85 і 1,7 нм. Вони віднесли МК з першим піком поглинання на 410 нм до Cd₃₄Se₁₉Lig_{37,5} (Lig = ліганд) зі структурою піраміди Коха. З того часу з'явилися інші публікації про МК CdSe. У 2001 році Соловйов та ін. [245] описують молекули кластерів CdSe з 4, 8, 10, 17 і 32 атомами Cd, покриті лігандами селенофенолу. Ці кластери (розміру 0,7-2 нм), викристалізувані з органічного розчину, складались з комбінації комірок типу цинкової обманки й вюртциту. Інші сім'ї МК CdSe, що мали надзвичайно різкі зміни поглинання на краю забороненої зони на 395, 463 і 513 нм, були синтезовані в гарячих органічних розчинах (120-240°С) неін'єкційним методом [270]. Їхні розміри оцінювали в діапазоні 1,7-2,2 нм на основі вимірювань спектроскопії ядерного магнітного резонансу з дифузійним розділенням (DOSY-NMR) [270, 271]. Серія гетерогенних сумішей МК CdSe була виготовлена в органічному розчині при відносно низькій температурі 80°С [256]. Суміші складалися з двох або трьох різних сімейств МК CdSe, що мали сильне поглинання на 330, 350-360, 384, 406, 431 або 447 нм. Аналіз даних рентгенівської дифракції (XRD) в широкому діапазоні кутів дав оцінку розміру 1,5-2,0 нм для МК з піками поглинання на 406, 431 і 447 нм, відповідно. Також є публікації про МК CdS та CdTe. МК CdS були виготовлені в органічному розчині за допомогою методу неін'єкційного вирощування в одній посудині за підвищеної температури (90 - 140 ° С): вони показали надзвичайно гострий максимум поглинання на 378 нм, а їхній розмір було оцінено в ~ 1,9 нм за допомогою методу DOSY-NMR [248]. Суміш MK CdS, що мали сильне поглинання на 323 нм, та звичайних HЧ CdS, що мали поглинання на 390 нм, одержували в двофазній системі рідкого парафіну/гліцерину при 110-150°C [277]. Додавання спиртів ініціювало перетворення цих MK в MK, що мали сильне поглинання на 309 або 348 нм. MK CdTe з дуже гострим максимумом поглинанням на 427 нм були виготовлені в органічному розчині за допомогою неін'єкційного методу при 120-220°C. Їхній розмір оцінили приблизно в 1,5 нм, використовуючи DOSY-NMR спектроскопію [278]. MK CdTe, що демонстрували виразне поглинання на 425 нм, одержували методом ін'єкції в гарячий розчин як проміжні продукти для подальшого росту до більшого розміру MK CdTe [279].

Кластери (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄ були виявлені особливо стійкими серед невеликих CdSe HЧ [12]. Надзвичайно висока стабільність цих HЧ CdSe була чітко підтверджена спектроскопією з атомарною точністю: і лазерна абляція об'ємного порошку CdSe, і іонізація лазером селективно вирощених, покритих дециламіном CdSe HЧ, показали чіткі мас-спектрометричні піки на масах, що відповідають (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄. Макроскопічні кількості покритих дециламіном кластерів виготовляли переважно як окремі види в толуоловій фазі методу інвертованих міцел завдяки їхній надзвичайно високій стійкості у порівнянні зі сусідніми розмірами, тобто як MK, а не завдяки вибору шляхів їхнього синтезу. Таким чином, цей випадок дуже схожий з випадком вуглецевих фулеренів, які можна вважати молекулами, і які відрізняються від фрагментів об'ємної кристалічної структури (графіту, алмазу), синтезованих до певного розміру або жорстко стабілізованих лігандами, як у випадку Cd₃₄Se₁₉Lig_{37,5} та Cd₃₂S₁₄(SC₆H₃)₃₆-DMF₄ [241, 246].

Синтез напівпровідникових НЧ у водній фазі викликає значний інтерес, оскільки він може забезпечити простіший, безпечніший, зручніший, надійніший, економніший та екологічніший шлях виготовлення високоякісних напівпровідникових НЧ у порівнянні з синтезом в органічній фазі [247-254, 234, 255]. Однак структурні та оптичні властивості напівпровідникових НЧ, синтезованих у водних середовищах, зазвичай набагато гірші, ніж тих, що утворюються в органічних середовищах. До нашої роботи [238*] не було повідомлень про синтезовані у водній фазі монодисперсні напівпровідникові НЧ з добре визначеною кількістю складових атомів. Ми представили новий шлях синтезу у водній фазі для виготовлення стабільних НЧ CdSe, що демонструють надзвичайно гострий перший максимум поглинання (FWHM = 17,5 - 18 нм) на 420 нм [238*, 239*]. Властивості цих НЧ (тобто їхні фізико-хімічні структури, розмір, дисперсію розмірів та характеристики їхнього випромінювання) були досліджені, і їхні оптичні характеристики поглинання виявили дуже схожими на синтезовані в органічній фазі монодисперсні МК CdSe, за винятком невеликої різниці в положенні піків поглинання [12]. МК, стабілізовані в толуолі, показали надзвичайно гострий перший пік поглинання (FWHM= 18 нм) на 415 нм. Така спектральна схожість означає, що монодисперсні напівпровідникові НЧ з добре визначеною кількістю складових атомів можуть бути виготовлені у водному середовищі.

У цьому підрозділі викладено результати наших досліджень [240*], які свідчать, що напівпровідникові НЧ, синтезовані у водній фазі, мають добре визначену кількість складових атомів, а також мають чудові колоїдну та оптичну стабільності. Ми синтезували CdSe MK безпосередньо в лужному водному розчині при кімнатній температурі. Ми вивчали їхню кінетику росту через її важливість для розвитку хімії синтезу таких високоякісних напівпровідникових НЧ у водних середовищах. Зростання наших МК було дуже повільним, що було спричинено низькою температурою реакції та низькою реакційною здатністю прекурсора Cd. Зростання відбувалося через утворення різних сімейств поступово більших CdSe HЧ з часом. Ми також дослідили їхні фізичні, хімічні та оптичні властивості, щоб підтвердити виготовлення таких високоякісних НЧ та отримати додаткові відомості про них. Наші CdSe MK були ідентифіковані як вибірково вирощені (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄ MK. Вони виявляли надзвичайно гострий екситонний

пік поглинання та випромінювання завдяки їхньому практично монодисперсному розподілу за розмірами, а їхні спектроскопічні особливості значно відрізнялись від характеристик кристалічних НЧ CdSe.

4.3.1 Особливості синтезу

Було зроблено дві важливі модифікації наших попередніх методів синтезу, описаних в попередніх підрозділах [238*, 239*], задля досягнення вищої якості НЧ CdSe за параметром гостроти піка поглинання. По-перше, використовували свіжоприготований гарячий прекурсор Se (1 - 2 дні від початку його приготування, 90°С) без охолодження до кімнатної температури, щоб запобігти розпаду Na_2SeSO_3 на оксиди селену. (Panime, коли використовували Se-прекурсор при кімнатній температурі, іноді спостерігалися невеликий бурий осад оксидів селену, спричинений розкладанням Na₂SeSO₃. Використання свіжоприготованого гарячого Se-прекурсора усуває цю проблему.) По-друге, між кожним додаванням хімічних речовин чи розчинів було зроблено 10-хвилинну або довшу паузу для забезпечення кращого змішування розчинів (раніше паузи були приблизно 5 хвилин). Тривала пауза може бути особливо ефективною для поступового та повного перетворення нерозчинних у воді комплексів Cd-cys (тобто CdH₂L₂ i CdHL₂⁻, де L – ліганд, суѕ≡H₂L, — основних комплексів Cd-суѕ у слабокислотних, нейтральних та слабо-лужних умовах), які формуються вздовж траєкторії реакції від ін'єкції прекурсору Cd (pH ~ 5.2; значна перевага концентрації Cd²⁺ над суs) до водорозчинного CdL₃⁴⁻ (це основний комплекс Cd-cys у розчині синтезу при n_{cys}/ $n_{Cd2+} = 8,8$ 3a pH ~ 12,3) [280].

4.3.2 Експериментальні методики

Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні були виміряні за допомогою спектрофотометра U-2000 (Hitachi). Було використано пару кварцових кювет (товщина 1 см). Колоїдні зразки CdSe HЧ вимірювались як є, тобто без розчинення.

Спектри фотолюмінесценції (PL) та збудження фотолюмінесценції (PLE) були отримані з використанням спектрофлуориметра FP-750 (JASCO). Було використано кварцову кювету (товщина 1 см, прозора з усіх боків). Колоїдні зразки CdSe HЧ розчиняли в 4 рази деіонізованою H₂O.

Для більшості інших досліджень використовували очищені та концентровані НЧ CdSe. Очищення та концентрацію наших НЧ CdSe виконували за допомогою концентраторів Vivaspin 20 (5000 Da MWCO).

Зображення ТЕМ були отримані з використанням мікроскопа JEM-2000 (JEOL) при 200 кВ. Для мікроскопічних спостережень очищені НЧ CdSe наносили та висушували на сітках Cu з тонким шаром напиленого на них вуглецю.

Зображення атомно-силової мікроскопії (АСМ) були отримані за допомогою сканувального зондового мікроскопа NanoScope IIIa (Digital Instruments) та вістер DNP-S (Veeco Instruments) у режимі торкання в рідині (fluid tapping mode). Вістря мали нормальний радіус 10 нм (максимальний радіус = 40 нм) і кут нахилу 15-25°. Аліквоти приготованих НЧ CdSe безпосередньо наносили на свіжу поверхню слюди, яка була попередньо покрита шаром APS — молекул, які зв'язували НЧ з поверхнею ("лінкери"). Іммобілізовані в такий спосіб НЧ CdSe були занурені в аліквот лослілжень ACM. ∐е розчин весь час дозволило отримати мікрофотографії АСМ для НЧ у їхньому практично непорушеному ("інтактному") стані завдяки мінімізації незворотних змін і пошкоджень НЧ. Профілі висоти, виміряні на 61 місці поверхні, були використані для оцінки розміру НЧ.

Спектри XRD були записані, використовуючи спектрофотометр MSXHF (Rigaku) [12]. Для приготування зразків для XRD очищені й сконцентровані HЧ CdSe наносили й висушували на скляній підкладці.

Для вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання (КР) було використано потрійний монохроматор T64000 (Jobin-Yvon) з мікроскопічною насадкою і лазер BeamLok 2060 на суміші іонів Ar-Kr (Spectra-Physics). Для збудження було використано лінію Kr⁺ на 413,1 нм. Таке резонансне збудження забезпечувало інтенсивний сигнал KP саме від досліджуваних MK CdSe. Щоб

підготувати зразки для КР, очищені та сконцентровані НЧ CdSe наносили на Pt підкладку, а потім висушували.

Часопрольотні (time-of-flight, TOF) мас-спектри були виміряні, використовуючи Reflex III спектрометр (Bruker Daltonics), оснащений азотним лазером. Зразки готували шляхом заміни цистеїнового ліганда октиламіновим лігандом (у толуолі за високої концентрації октиламіну при інтенсивному магнітному перемішуванні) через складність отримання мас-спектрів для НЧ CdSe, покритих цистеїном. Одержані НЧ CdSe, покриті октиламіном, наносили на мішень мас-спектрометра, виготовлену з нержавіючої сталі, а потім сушили.

4.3.3 Ріст і стабілізація

На Рис. 4.13а показано розвиток у часі особливостей спектра поглинання суѕ-покритих НЧ CdSe під час їхнього синтезу за кімнатної температури. Безпосередньо після додавання останньої компоненти синтезу (Se-прекурсора) (час реакції, t_p ~ 1 хв), два дуже широкі піки з'являються приблизно на 370 нм (позначений як P1) і 348 нм (позначений як P2). По ходу збільшення t_р до 7-го дня, ці піки зсуваються в червоний бік спектра, стають більш помітними та інтенсивними. Нове слабке плече з'являється близько 390 нм при t_p ~ 10 хв, і воно стає більш вираженим при збільшенні t_p. Всі характерні особливості спектра поглинання зазнають лише незначних змін після t_p = 7 днів: спектри НЧ при t_p = 7 і 77 днів майже ідентичні. Детальний аналіз (частини b та с на Рис. 4.13) положення, інтенсивності та гостроти піків поглинання в спектрах, отриманих на ранній стадії росту НЧ (t_p < 10 днів), виявляють три характерні кінетичні режими росту: режим 1, $t_p < 2$ год; режим 2, 2 год $< t_p < 7$ днів; режим 3, $t_p > 7$ днів. Режим 1 характеризується швидкими змінами положення, інтенсивності та гостроти піків поглинання. Коли t_р збільшується в цьому режимі, положення піків Р1 і Р2 швидко зміщуються; інтенсивність піків Р1 і Р2 швидко зростає; півширина на половині висоти (half width at half-maximum, HWHM) піку Р1 швидко зменшується. У режимі 2 червоне зміщення, збільшення інтенсивності та загострення піків стають

повільними зі збільшенням t_p. У режимі 3 положення, інтенсивність і ширина піків зазнають невеликих змін.



Рис. 4.13. (а) Еволюція спектру УФ-видимого поглинання з часом для HЧ CdSe, покритих Cys. (б) Зміни положення та інтенсивності піка поглинання на ранній стадії росту НЧ (t_p < 10 днів). (с) Залежність від часу напівширини (HWHM) першого піка поглинання (P1) на ранній стадії росту НЧ.

Ці спостереження можна тлумачити так. У режимі 1, при додаванні прекурсора Se, спочатку формуються мономери CdSe; тоді ці мономери швидко утворюють CdSe ядра (процес нуклеації, зародкоутворення), які згодом перетворюються на малі CdSe HЧ [275, 281, 282]. Можливо також, що прекурсори Cd та Se розкладаються безпосередньо на мономери або на зростаючі невеликі НЧ; утворення мономерів та стадії зародження (нуклеації) не можуть бути повністю відокремлені. Ці кроки, керовані кінетикою, на початковому етапі зростання приводять до відносно нестабільних малих НЧ CdSe з широким розподілом за розмірами; завдяки низькій стабільності невеликі НЧ CdSe швидко починають зростати до стабільніших більших наночастинок шляхом розпаду та злипання, що призводить до відносно вузького розподілу за розмірами НЧ (це називається "фокусування розподілу за розмірами") [275, 281, 282]. В результаті утворюється серія в часі НЧ різних невеликих, але поступово більших НЧ CdSe з більш вузькими розподілами за розміром. У режимі 2 як зростання НЧ, так і фокусування розподілу за розмірами поступово сповільнюються через зменшення концентрації мономерів, ядер і малих НЧ, необхідних для подальшого зростання НЧ [275, 281, 282]. У режимі З зростання НЧ стає надзвичайно повільним (практично не відбувається зростання) внаслідок утворення НЧ CdSe з надзвичайно високою стабільністю при t_р ≈ 7 днів.

Подальший детальний аналіз результатів (частини b та с Puc. 4.13) виявляє деякі цікаві моменти. По-перше, зростання наших HЧ CdSe до тих, які мають перший пік поглинання на 420 нм (тобто повністю вирощених або зрілих HЧ CdSe), протікає з утворенням і зародженням мономерів, фокусуванням розміру та етапами стабілізації, але йому не вистачає етапу дозрівання Оствальда (дефокусувальний етап розподілу за розмірами), що зазвичай спостерігається при традиційному рості НЧ [281, 282]. Відсутність дозрівання Оствальда для наших НЧ CdSe вказує на однорідність їхнього розподілу за розмірами, а також на їхню надзвичайно високу стабільність. По-друге, положення обох піків (піки P1 і P2) одночасно зміщуються в червоний бік спектра зі збільшенням часу реакції; пік P2 розвивається не з піку Р1. Ці спостереження означають, що кожен набір піків (тобто пара піків на різних етапах росту) відповідає різним розмірам НЧ CdSe. Спостереження також свідчать про повільне зростання все більших і більших проміжних сполук CdSe HU з часом до утворення надзвичайно стійких, зрілих HU CdSe, які мають перший пік поглинання на 420 нм. По-третє, Р1 піки дуже гострі при t_p > 30 хв; гострота піку експоненціально зростає з часом. Ці результати можна пояснити утворенням ряду малих проміжних сполук НЧ CdSe, розподіл за розмірами яких стає вужчим по мірі їхнього росту. Дуже гострі перші піки поглинання (тобто утворення добре сфокусованих проміжних сполук CdSe HU) можуть бути переважно спричинені низькою температурою синтезу і високою стабільністю (тобто низькою реактивністю) прекурсора Cd. Наш метод синтезу за кімнатної температури забезпечує дуже повільне як зародження, так і зростання, що сприяє фокусуванню розподілу за розмірами. За наших умов синтезу (n_{cvs} / n_{Cd2+} = 8,8; pH ~ 12,3), прекурсор Cd існує як стабільний комплекс з суз (H₂L), переважно як CdL₃⁴⁻ [280]. Цей комплекс із сильною координацією між іонами Cd²⁺ та трьома лігандами досить складно розкласти, а отже, іони Cd²⁺ вивільняються повільно [270, 271, 276], що сприяє фокусуванню розподілу за розмірами.

Загальні дослідження кінетики показують дуже повільний ріст суs-покритих НЧ CdSe в умовах поточного синтезу: їхній повний ріст займає близько 7 днів. Під час росту НЧ до утворення надзвичайно стійких дозрілих НЧ CdSe формуються серії відносно стабільних проміжних сполук CdSe, що слідує з дуже гострих перших піків поглинання поблизу відповідних країв поглинання. Повільне зростання НЧ та стабільність проміжних сполук можна пояснити як низькою температурою синтезу, так і відносно низькою реакційною здатністю прекурсора Cd (CdL₃⁴⁻) як наслідок сильної координації Cd²⁺ з суs-лігандом. За таких умов, за достатньо тривалий час реакції, термодинамічно стійкі, малі частинки (кластери) можуть утворюватися і виживати, що веде до дуже стабільних сімейств CdSe HЧ [270, 271, 276]. У зв'язку з цим наші повністю вирощені НЧ CdSe дуже стійкі до

тривалого зберігання при кімнатній температурі. Крім того, велике значення відношення $n_{Cd2+}/n_{Se2-} = 4$ може призводити до стану, який перешкоджає дисоціації термодинамічно стійких, повністю вирощених НЧ CdSe; він стабілізує повністю вирощені НЧ CdSe і запобігає їхній дисоціації й, отже, пригнічує утворення інших сімейств НЧ CdSe [270, 271, 276].

4.3.4 Оптичні властивості

Червона суцільна лінія на Рис. 4.14а показує типовий спектр поглинання для наших суѕ-покритих CdSe HЧ. Спектр дуже схожий на спектри, про які повідомлялося раніше для синтезованих у водній фазі суѕ-покритих CdSe HЧ, оскільки він демонструє надзвичайно гострий перший пік поглинання на 420 нм, широкий пік на 360 нм та слабке плече на 390 нм [238*, 239*]. Спектральні особливості також дуже схожі на колоїдну суміш покритих дециламіном (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄ MK, синтезованих у толуольній фазі зворотних міцел [12], за винятком слабкого червоного зсуву піків поглинання для наших HЧ.

Перший пік поглинання на Рис. 4.14а є надзвичайно гострим — такий висновок можна зробити з його значення fwhm = 17 нм. Це значення трохи менше, ніж значення fwhm (17,5 - 18 нм), яке раніше повідомлялося для суз-покритих НЧ CdSe [238*, 239*]. Це також трохи менше, ніж приблизно 18 нм, для колоїдної суміші монодисперсних, покритих дециламіном (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄ МК, синтезованих у толуольній фазі [12]. Наскільки нам відомо, це найменша величина fwhm, про яку повідомляли для колоїдних напівпровідникових НЧ, синтезованих у водній фазі [234, 238*, 239*, 247-255], хоча спостерігали більш чіткі піки поглинання та/або випромінювання В леяких колоїдних напівпровідникових МК, що були синтезовані в органічній фазі [269-271, 275, 276, 278].



Рис. 4.14. (a) УФ-видимі спектри поглинання, фотолюмінесценції (b) та збудження фотолюмінесценції (c) для НЧ CdSe, покритих цистеїном.

Різкість першого піка поглинання вказує на надзвичайно вузький розподіл за розмірами для наших HU CdSe, а положення піку говорить про їх надзвичайно малий розмір. Ми оцінили їхній розмір як ~1,7 нм, використовуючи емпіричну формулу для розміру [242], яка базується на положенні першого піка поглинання. Формула є надійною для порівняно великих HU CdSe (d > 2 нм), розмір яких прямо вимірювався для багатьох зразків за допомогою TEM, але вона може бути

не настільки точною для менших CdSe HЧ (d < 2 нм) через інструментальні обмеження та труднощі отримання зразків бажаних розмірів з вузьким розміром за розмірами. Зразки, що використовувались для менших CdSe HЧ, складалися здебільшого з ліганд-стабілізованих кластерів надзвичайно малих кристалічних фрагментів CdSe, і їх розміри були розраховані з їхніх хімічних формул та/або за допомогою даних рентгенівської дифракції від періодичних масивів таких кластерів.

Відповідний спектр випромінювання (суцільна синя лінія на Рис. 4.14а) складається з гострого піка фотолюмінесценції (ФЛ) на 429 нм та дуже широкого довгохвильового крила. Перший пік ФЛ на 429 нм може бути описаний як екситонний, оскільки пік надзвичайно гострий (FWHM = 20 нм); його Стоксовий зсув дуже малий (62 меВ); він не має ефекту "пінінгу" (pinning, Рис. 4.15) [283-285], пов'язаного з випромінюванням поверхневих станів, який зазвичай спостерігається для ультрамалих (d < 2 нм для CdSe) напівпровідникових НЧ. Широке довгохвильове крило ФЛ можна віднести до рекомбінації екситонів, локалізованих на різних поверхневих станах з відносно низькими енергіями, враховуючи її форму та положення. Подібні емісійні спектральні властивості раніше спостерігали для Cd-халькогенних МК: Оуянг та співавт. [270] і Ванг та співавт. [278] показали, що синтезовані в органічних фазах МК CdSe та CdTe, відповідно, демонструють як сильне екситонне випромінювання, так і слабку емісію з поверхневих пасткових станів. Спектральна характеристика емісії наших НЧ CdSe практично не залежить від довжини хвилі збудження, як показано на Рис. 4.14b. Спектри дуже схожі один на одного, незалежно від використовуваних довжин хвиль збудження (260 - 420 нм) за винятком слабких смуг комбінаційного розсіяння, що з'являються на фіксованій відстані від лінії збудження. Це спостереження разом з гостротою піку екситонної емісії вказує на те, що властивості ФЛ походять від НЧ CdSe з надзвичайно вузьким розподілом за розмірами.



Рис. 4.15. Схематичне пояснення ефекту "пінінгу" (pinning): незмінне положення піка люмінесценції при зменшенні розмірів напівпровідникових наночастинок ультрамалого (d < 2 нм для CdSe) розміру, зумовлене випромінюванням з поверхневих станів [285].

Форма та положення спектра збудження ФЛ (ЗФЛ) для наших НЧ CdSe майже ідентичні відповідним спектрам поглинання, як показано на Рис. 2a. Отже, короткохвильові піки в спектрі поглинання можуть бути пов'язані зі збудженими станами екситонів в тих же НЧ CdSe. Спектри ЗФЛ, отримані при різних фіксованих довжинах хвиль випромінювання (420-500 нм), дуже схожі один на одного (Рис. 4.14с). Це спостереження дозволяє припустити, що наші CdSe HЧ мають надзвичайно вузький розподіл за розмірами, і що НЧ, відповідальні за гострий екситонний пік ФЛ, також є відповідальними за широке крило випромінювання в довгохвильовій області.

4.3.5 Хімічна структура

Мас-спектри на Рис. 4.16 дають інформацію про склад наших суз-покритих CdSe HЧ, синтезованих у водному розчині при кімнатній температурі. Спектр, отриманий при 60% рівні ослаблення інтенсивності лазера, має широку лінію, що

складається з (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄ піків. Це спостереження дозволяє припустити, що тільки (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄ кластери були вибірково вирощені у водному розчині. абляції Коли умови лазерної стають жорсткішими (рівень ослаблення інтенсивності лазера 40%), ці два піки стають більш виразними, але ще з'являються два нові піки на позиціях, що відповідають (CdSe)₁₃ і (CdSe)₁₉. Це вказує на те, що кластери (CdSe)₁₃ і (CdSe)₁₉ утворюються шляхом фрагментації кластерів (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄. Наші поточні мас-спектрометричні спостереження добре відповідають попереднім повідомленням про селективну стабільність кластерів (CdSe)₁₃, (CdSe)₁₉, (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄ [12]. Загалом, результати масспектрометрії вказують на те, що наш зразок спочатку складався з кластерів (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄, а потім ці кластери були фрагментовані інтенсивним лазерним променем на більш дрібні високостабільні кластери.



Рис. 4.16. Мас-спектри НЧ CdSe, покритих цистеїном.

4.3.6 XRD з періодичних масивів

На Рис. 4.17 показаний спектр XRD наших HЧ CdSe. Широкі максимуми, центровані на 28° (0,32 нм) і 45° (0,20 нм), можуть бути віднесені до міжатомних (Cd-Se) рефлексів HЧ CdSe. Ширина і положення центра цих максимумів дозволяють припустити, що наші HЧ CdSe є надзвичайно малими, і їхні структури значно відрізняються від об'ємних кристалічних фрагментів.



Рис. 4.17. Спектр XRD НЧ CdSe, покритих суз.

Відносно гострий пік при 5,1° вказує на впорядкування частинок у масиви і, отже, на дуже вузький розподіл за розмірами наших НЧ. Цей кут (5,1°) вказує на середню відстань між частинками 1,73 нм у зразку для XRD. Пік може відповідати самоорганізованій збірці, побудованій з НЧ CdSe з молекулами ліганду суѕ, що діють як розмежувач (spacer) [12, 286]. Це свідчить про те, що наші НЧ CdSe менші, ніж 1,73 нм. Спектр XRD наших НЧ CdSe дуже схожий з даними, описаними для дециламін-покритих МК (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄, виготовленими у зворотних міцелах [12] за винятком області малих кутів дифракції. Ті синтезовані в органічній фазі МК CdSe демонстрували серію з п'яти виразних піків при 20 <15°. Наявність лише одного піка, без серії піків вищих порядків, в області малих кутів дифракції свідчить про існування лише найближчого порядку наших матриць НЧ. Загалом, дослідження XRD вказує на те, що наші НЧ CdSe мають ультрамалий розмір (d < 1.73 нм) і дуже вузький розподіл за розмірами.

4.3.7 Спектр комбінаційного розсіяння

Спектроскопія комбінаційного розсіяння (КР) є потужним інструментом для характеризації НЧ, оскільки вона чутлива до їхньої структури та розміру. Спектр резонансного КР світла нашими CdSe HЧ, показаний на Рис. 4.18, має основні піки біля 190 см⁻¹, що є близько до основної частоти оптичних фононів в цьому матеріалі [287-292], разом з багатьма іншими піками у всьому спектральному діапазоні (від 20 см⁻¹, що є обмеженням для нашого потрійного монохроматора), а також їх обертони вище 200 см⁻¹. Варто підкреслити, що спектр КР вдалось виміряти лише в тому випадку, коли довжина хвилі збудження (413,1 нм Кг⁺ іонного лазера) і розсіяні фотони знаходяться близько до резонансу з першим піком екситонного поглинання НЧ CdSe. Інші довжини хвилі лазерного збудження не викликали жодного сигналу на тлі свічення люмінесценції. Таким чином, всі піки КР відносяться лише до тих НЧ CdSe, які мають перший екситонний пік поглинання на 420 нм, а не до будь-яких побічних продуктів або агломератів різних типів НЧ.

Спектральні особливості КР, зображеного на Рис. 4.18, принципово відрізняються від попередніх результатів на кристалічних НЧ СdSe з діаметрами до 1,9 нм, де їхні піки КР були виявлені в двох відокремлених частотних областях [287]. Ті кристалічні НЧ показали порівняно гострі піки в області високих частот біля 210 см⁻¹ від об'ємних оптичних фононів, що виникають внаслідок коливань розтягування зв'язків Cd-Se, та дуже широкі піки в області низьких частот близько 30 см⁻¹ від об'ємних акустичних фононів, що походять від коливань згинання зв'язків Cd-Se. Поява КР піків у двох широко відокремлених частотних областях є очікуваною для НЧ, які є фрагментами об'ємної кристалічної структури, і мають коливання, що виникають в кристалічній ґратці з трансляційною симетрією [287-292].

Наші КР піки з'являються у всьому спектральному діапазоні, без проміжку (Рис. 4.18). Цей факт вказує на те, що структура наших НЧ CdSe значно відрізняється від об'ємної кристалічної ґратки. Наші CdSe НЧ демонструють

порівняно гострі КР піки біля 190 см⁻¹, досить близько до основної частоти оптичних фононів. Ці піки дозволяють припустити, що наші НЧ CdSe в основному мають sp³ зв'язки, довжини й кути яких досить схожі з відповідними в кристалічному CdSe [287-292]. Багато відносно гострих піків з'являється на середніх частотах. Їх можна розглядати як дискретні молекулярні коливання, що дозволені високою точковою групою симетрії такої атомарної структури, але заборонені трансляційною симетрією фрагментів об'ємної кристалічної структури. Загалом, результати КР спектроскопії вказують на те, що наші суз-покриті CdSe НЧ мають sp³ зв'язки, подібно до об'ємних кристалічних НЧ CdSe, але їхня структура значно відрізняється від структури об'ємних кристалічних НЧ CdSe.



Рис. 4.18. Спектр резонансного комбінаційного розсіяння (збудження на 413,1 нм, лінія Kr⁺) НЧ CdSe, покритих cys.

4.3.8 Морфологія

Зображення ТЕМ на Рис. 4.19а наших CdSe HЧ показує багато дрібних частинок (d < 2 нм), а також більших агломератів з них (d \approx 5 нм або більше). Формування агломератів з наших HЧ спостерігалося під час вимірювань ТЕМ через їх плавлення, викликане високоенергетичним електронним пучком мікроскопа (200 кеВ). Розмір частинок, оцінений з цього знімка, становить < 2 нм, але визначити їхній розмір точніше не вдається через технічні обмеження ТЕМ [256, 268]. Спроби виготовити масиви НЧ також були невдалими.



Рис. 4.19. (a) ТЕМ (200 кеВ) та (b) АСМ (режим торкання в рідині) зображення НЧ CdSe, покритих cys. (c) Профіль висоти для зображення АСМ. Розмір зображення АСМ — 1 мкм × 1 мкм.

Замість ТЕМ ми спробували АСМ і досліджували синтезований розчин НЧ у режимі торкання в рідині. Зображення АСМ наших НЧ CdSe, показане на Рис. 4.19b, містить багато частинок овальної форми. Це спостереження частково можна віднести до розміру використовуваних вістер АСМ (нормальний радіус 10 нм, кут 15 - 25°). Аналіз профілю висоти на Рис. 4.19с показує, що розмір наших НЧ CdSe становить приблизно 1,57±0,18 нм. Цей розмір досить добре узгоджується з розміром, оціненим зі знімка ТЕМ, а також з розміром 1,7 нм, оціненим зі спектра оптичного поглинання на Рис. 4.14. Зокрема, він добре відповідає розміру 1.5 нм для МК (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄, виготовленими у толуольній фазі з дециламіном [12].

4.3.9 Фізична та хімічна структура

Особливості оптичного поглинання (Рис. 4.14а) та спектр XRD (Рис. 4.17) наших синтезованих у водній фазі НЧ CdSe дуже нагадують відповідні властивості синтезованих в органічній фазі МК (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄ [12]. Наші CdSe НЧ демонструють надзвичайно вузький пік екситонного поглинання (FWHM = 17 нм) і випромінювання (FWHM = 20 нм) (Рис. 4.14). Вони демонструють відмінну колоїдну та оптичну стабільність після тривалого зберігання при кімнатній температурі в темряві (Рис. 4.13). Їхній мас-спектр (Рис. 4.15) демонструє піки лише на масах кластерів (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄. Ці оптичні спектроскопічні та масспектрометричні спостереження вказують на те, що нашими синтезованими у водній фазі НЧ CdSe є селективно вирощені МК (CdSe)33 і (CdSe)34. Про селективну стабільність МК (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄ повідомлялось раніше: як лазерна абляція об'ємного кристалічного порошку CdSe, так і лазерна іонізація покритих дециламіном НЧ CdSe, вирощених селективно в інвертованих міцелах, показували в мас спектрах виразні піки на масах (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄ [12]. Їхні структури та розміри були ідентифіковані також за допомогою теоретичних та експериментальних досліджень: розрахунок з перших принципів передбачив надзвичайно високу стабільність НЧ CdSe з оболонковими структурами — ядро (CdSe)₅ або (CdSe)₆ розташоване всередині замкненої оболонки (CdSe)₂₈ так, що утворюється тривимірна мережу з практично гетерополярними зв'язками sp³ (однаковий розмір ~1,45 нм в обох випадках, за винятком внеску покривних молекул); ці нові структури типу "ядро в оболонці", а також розмір були чітко підтверджені спектрами тонкої структури рентгенівського поглинання (EXAFS), даними енергодисперсійного рентгенівського випромінювання (EDX), XRD, оптичним та мікроскопічним аналізом МК [12]. Оцінка розміру за нашими експериментальними даними вказує на ультрамалий розмір (d = ~1,57 нм) наших НЧ CdSe, що досить добре відповідає розмірам МК (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄, беручи до уваги розміри покривних молекул. Отже, наші НЧ CdSe можуть бути інтерпретовані як суѕ-покриті МК (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄ діаметром ~ 1,57 нм.

4.3.10 Кінетика наведеного просвітлення

Дослідження фемто- пікосекундної кінетики змін оптичного поглинання МК (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄ під дією потужного фемтосекундного лазерного імпульса [293*] виконано з використанням методичних можливостей Центру колективного користування приладами НАН України "Фемтосекундний лазерний комплекс", який діє при Інституті фізики НАН України [45*, 294].

На Рис. 4.20 наведено експериментально виміряну кінетичну криву релаксації наведеного просвітлення й апроксимацію її бі-експонентною кривою, а також вказано обчислені значенні сталих часу загасання цих двох часових компонент для зразка водного колоїдного розчину нанокластерів CdSe 1.4 нм, виміряну на довжині хвилі максимуму екситонного поглинання (423 нм). Швидка компонента ($\tau_1 = 4,7$ пс), ймовірно, характеризує внутрізонну термалізацію екситонів, а повільна компонента ($\tau_2 = 880$ пс) відповідає часу рекомбінації екситонів через як випромінювальні так і безвипромінювальні канали.


Рис. 4.20. Кінетична крива релаксації наведеного просвітлення (чорні квадратики) і апроксимація її бі-експонентною залежністю (червона крива) колодного розчину МК (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄.

Таким чином, в цьому підрозділі ми продемонстрували, що макроскопічні кількості стабільних напівпровідникових НЧ з добре визначеною кількістю складових атомів можуть бути просто виготовлені у водному середовищі. Ми синтезували надзвичайно стабільні, суѕ-покриті CdSe HЧ безпосередньо в лужному водному розчині при кімнатній температурі. Наші результати оптичної, рентгенівської і мас-спектрометрії, мікроскопічні дослідження дозволяють стверджувати, що ці НЧ є селективно вирощеними, водорозчинними, суѕ-покритими MK (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄ діаметром близько 1,57 нм. Наші MK CdSe демонструють спектри XRD та комбінаційного розсіяння, які принципово

відрізняються від відповідних спектрів типових кристалічних HЧ CdSe, оскільки їхня структура значно відрізняється від об'ємної кристалічної гратки. Вони мають надзвичайно гострий екситонний пік поглинання (FWHM = 17 нм), а також надзвичайно гострий екситонний пік ФЛ (FWHM = 20 нм) завдяки їхньому практично монодисперсному розподілу за розмірами. Зростання MK CdSe в наших умовах синтезу було дуже повільним через низьку температуру реакції (кімнатну температуру) та низьку реакційну здатність прекурсора Cd. Для досягнення повного зростання до надзвичайно стабільних MK CdSe знадобилося \sim 7 днів. Зростання відбувалося шляхом формування різного розміру поступово більших проміжних сполук CdSe HЧ з часом. Наші поточні результати є значним кроком до зручного, надійного, економного, безпечного та екологічного виготовлення високоякісних напівпровідникових HЧ.

Висновки розділу 4

Дуже стабільні та малі наночастинки (НЧ) СdSe були синтезовані з водних розчинів, що містять L-цистеїн (Суѕ), при кімнатній температурі. Суѕ-покриті НЧ-СdSe мають дуже гострий екситонний пік на 420 нм. Його дуже мала ширина на половині висоти (18 нм) вказує на дуже високу якість НЧ CdSe. Зміни оптичного поглинання протягом місяця є невеликими, що означає відмінну стабільність НЧ CdSe. Умови синтезу були дуже критичними для досягнення оптичної якості та стабільності НЧ CdSe: тільки ті частинки, що були приготовані в спеціальних умовах ($n_{Se-npekypcopa} / n_{Cd-npekypcopa} = 0.25-0.5$, $n_{Cys} / n_{Cd-npekypcopa} = ~9$, pH = ~12) показали дуже високий і гострий екситонний пік поглинання і відмінну стійкість з часом. За цих умов пік поглинання завжди з'являється майже на одній і тій же довжині хвилі, що вказує на те, що ці НЧ є селективно стабільними і ростуть до певного розміру та певної структури.

Використовуючи цистеїн та його похідні як покривні молекули (ліганди), ми досліджували вплив фізичної структури та хімічної природи лігандів на селективний ріст і стабілізацію малих наночастинок CdSe у водному розчині при кімнатній температурі. Наші дослідження виявили специфічні ролі для кожної функціональної групи цистеїну і кореляцію структури і 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, тоді як перші були менш ефективними, ніж другі, для отримання вужчого розподілу НЧ за розмірами. Покривні молекули з відносно великим об'ємом поблизу інтерфейсу ліганд-НЧ призвели до утворення НЧ з поганою коротко- та довго-тривалою стійкістю, тоді як ті, що мають відносно компактну просторову геометрію біля інтерфейсу, призвели до НЧ з принаймні помірною коротко-тривалою стійкістю. Ми побачили, що покривні

молекули, що мають відносно компактну зовнішню просторову геометрію, призвели до НЧ з відмінною довготривалою стійкістю, тоді як ті, що мають відносно велику зовнішню просторову геометрію, надавали НЧ лише помірну довготривалу стійкість. Наші результати чітко показали загальні тенденції щодо можливості вибіркового росту стабільних напівпровідникових НЧ певного розміру у водному розчині.

Ми ідентифікували синтезовані у водній фазі з цистеїном НЧ CdSe як селективно вирощені (CdSe)₃₃ та (CdSe)₃₄ "магічні" кластери. Ці кластери демонструють надзвичайно гострі екситонні піки поглинання та випромінювання завдяки їхньому практично монодисперсному розподілу за розмірами. Їхня рентгенівська дифракційна картина та спектральні особливості комбінаційного розсіяння значно відрізняються від відповідної картини та особливостей для типових кристалічних наночастинок CdSe. Зростання наших кластерів до "магічного" розміру відбувається повільно, через формування проміжних продуктів різного розміру, що поступово збільшуються. Наші результати показують, що синтез у водній фазі може бути успішно застосований для виготовлення високоякісних напівпровідникових наночастинок.

РОЗДІЛ 5. НАНОПЛАСТИНКИ CdSe

В попередніх розділах детально описано декілька прикладів атомарноточних наноструктур — кластерів, зокрема, "магічні" вкладено-оболонкові кластери оксиду цинку, кластери субйодидів кремнію і германію різної розмірності та синтезовані у водних розчинах "магічні" кластери (CdSe)33 і (CdSe)₃₄. Зі збільшенням розміру особливі структури кластерів переходять в добре відомі структури відповідного об'ємного кристалічного матеріалу. Здавалось би тут і проходить межа між дискретністю кластерів і неперервністю (хоча і розмірно-залежною) властивостей кристалічних матеріалів. Але є особливі випадки, коли частинки макроскопічних розмірів можуть мати дискретні за розміром властивості — це може бути, коли хоча би один з їхніх розмірів залишається малим (в області сильного квантового обмеження), порядку декількох міжатомних відстаней, тобто порядку 1 нанометра. Це можуть бути так звані нанодроти або нанопластинки. В сімействі вуглецю такими є давно відомі нанотрубки й порівняно недавно відкритий графен. Є багато прикладів таких низькорозмірних наноструктур інших матеріалів, наприклад, моно- або декількаатомно-шарові структури (нанопластинки) діхалькогенідів перехідних металів: MoSe₂, WS₂, тощо, які є об'єктами інтенсивних досліджень останніми роками.

Цей розділ присвячено дослідженню нанопластинок CdSe, що мають зліченну кількість атомних шарів (5 або 6) і, відповідно, двовимірну електронну структуру. Ми дослідили їхні базові оптичні властивості — спектри поглинання і фотолюмінесценції, в тому числі, кінетику їхніх змін при імпульсному лазерному збудженні [43*].

Селенід кадмію є напівпровідником групи A_2B_6 і, напевне, є найкраще дослідженим бінарним напівпровідниковим матеріалом. Схеми його зонної структури в рамках різних моделей [295, 296] показано на Рис. 5.1. Видно, що це прямозонний напівпровідник. Валентна зона розщеплена на зони важких (НН) і легких дірок (LH), а також спін-орбітальну діркову зону. Наночастинки CdSe

різних розмірів з вузькими розподілами за розміром були виготовлені й ретельно досліджені вже доволі давно [222]. "Магічні" кластери CdSe були виявлені в масспектрах [12], синтезовані в розчинах [12, 238*-240*], і ґрунтовно досліджені. Але деякі зразки нанорозмірних частинок селеніду кадмію виявляли особливі оптичні властивості — не один виражений вузький екситонний пік у спектрах поглинання, як у наночастинок [222] і кластерів [12, 238*-240*], а декілька чітко виражених піків, як правило, два [269, 270, 297-299]. Такі оптичні спектри були приписані сімействам "магічних" кластерів різних розмірів [270].



Рис. 5.1. Зонна структура селеніду кадмію: зліва з роботи [296], справа — з [297].

Однак, наявність різних "магічних" кластерів не підтверджувалась результатами мас-спектрометрії — на Рис. 5.2 показано спектри поглинання і масспектри деяких з таких зразків: зелені криві — "магічні" кластери (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄, вкриті октиламіном в толуолі, виготовлені методом інвертованих міцел [12]; сині — ті ж після додавання великої кількості октиламіну при 20°С; червоні — теж саме при 60°С. В спектрах поглинання "червоного" і "синього" зразків бачимо пари піків поглинання замість одного чіткого піка в "зеленому" зразку. При цьому їхні мас-спектри практично ідентичні — проявляються лише добре відомі "магічні" кластери (CdSe)₁₃, (CdSe)₁₉, (CdSe)₃₃, (CdSe)₃₄, і (CdSe)₄₈ [12, 18].



Рис. 5.2. Мас-спектри та спектри оптичного поглинання (на вставці) зразків CdSe.

Перші роботи, в яких була запропонована [300], а згодом розвинута [296] концепція нанопластинок для пояснення таких особливих оптичних властивостей нанорозмірних частинок селеніду кадмію, з'явились порівняно недавно. В них висунена ідея, що два піки поглинання ("дублет") відповідають екситонам "електрон - важка дірка" й "електрон - легка дірка". Була показана залежність дискретних спектральних положень цих двох піків поглинання від кількості атомарних шарів селеніду (а також, сульфіду і телуриду) кадмію в нанопластинці

[296, 300]. Але деякі запитання залишились відкритими, наприклад, незалежність енергетичної відстані між цими піками від товщини (кількості шарів) нанопластинки.

Зазвичай, нанопластинки вирощували в колоїдних розчинах [296, 300]. Були розроблені відповідні моделі направленого росту нанопластинок з "магічних" кластерів як з будівельних блоків [296]. Доволі несподівано такі нанопластинки були виготовлені в Інституті загальної і неорганічної хімії імені В. І. Вернадського Національної академії наук України [43*, 301] методом, аналогічним тому, яким раніше були синтезовані наночастинки сульфіду кадмію [302, 303]. Метод базується на використанні октаноату кадмію як прекурсора і темплейта одночасно. Ймовірно, саме шарувата рідкокристалічна структура матриці октаноату кадмію забезпечила ріст пластинчатих наночастинок CdSe. Фотографія зразків показана на Рис. 5.3. Наші спроби отримати зображення нанопластинок трансмісійною електронною мікроскопією (як це було зроблено в роботах [296, 300]) виявились невдалими. Причиною тому, напевно, є матриця октаноату кадмію, в якій ці зразки вирощені й знаходяться — кадмій в складі молекул матриці має таке сильне поглинання електронів, що на його тлі виявити поглинання, спричинене атомами кадмію в складі нанопластинок, складно. Але в оптичному діапазоні матриця октаноату кадмію є прозорою [43*], що дозволяє дослідити оптичні властивості нанопластинок в ній.



Рис. 5.3. Фотографія зразків нанопластинок селеніду кадмію різної товщини в матриці октаноату кадмію, запакованих між пластинками плавленого кварцу.

5.1 Оцінка товщини нанопластинок CdSe як одномірних квантових ям

Розглядаючи нанопластинку як квантову яму зі стінками висотою $E_{matrix}-E_g$, де $E_{matrix} = 5,5$ еВ – це край поглинання матриці (октаноату кадмію), визначений зі спектрів поглинання, а $E_g = 1,7$ еВ — це ширина забороненої зони об'ємного кристалічного селеніду кадмію, в наближенні ефективних мас товщина нанопластинки може бути оцінена з положення екситонного піка в спектрі поглинання [304]:

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

де $E_g = 1,7$ еВ ширина забороненої зони, $m_e^* = 0,11m_0$, $m_{hh}^* = 0,92m_0$, і $m_{lh}^* = 0,41m_0$ (де m_0 - маса вільного електрона) ефективні маси електрона, важкої дірки та легкої дірки в об'ємному кристалі CdSe, відповідно [305, 43*]. Розраховані за цією формулою значення товщини нанопластинок для показаних на Рис. 5.3 зразків наведені в Табл. 5.1. Спектри поглинання, з яких визначено положення піків поглинання, наведено в наступному підрозділі.

Таблиця 5.1. Розраховані товщини нанопластинок CdSe.

	Товщина, нм		Kintrictt
Зразок	з положення е-НН	з положення е-LH	
	екситона	екситона	моношарів CdSe
1	1,70	1,70	5
2	2,04	2,03	6

5.2 Спектри оптичного поглинання, фотолюмінесценції, збудження фотолюмінесценції нанопластинок CdSe

Спектри оптичного поглинання, фотолюмінесценції й збудження фотолюмінесценції для зразка 1, представлені на Рис. 5.4. Характерний дублет у спектрі поглинання вказує на нанопластинчату форму частинок CdSe у зразку, подібну до раніше опублікованих [300]. Ці два гострі піки оптичного поглинання на довжинах хвиль 430 нм (2,883 eB) і 454 нм (2,731 eB) можуть бути пов'язані з електронними переходами з енергетичних рівнів легкої дірки (LH) і важкої дірки (HH) валентної зони на найнижчий рівень енергії зони провідності [300]. Такі електронні збудження в об'ємних кристалах селеніду кадмію прийнято називати B-екситоном і A-екситоном, відповідно [295]. Спектральні положення піків вказують (Табл. 5.1), що товщина нанопластинок в цьому зразку дорівнює 5 моношарам CdSe, що відповідає 1,52 нм [296]. Слід відзначити, що в роботі [296] було встановлено кубічну кристалічну структуру (структура цинкової обманки) нанопластинок, в той час як наші виміри електронної дифракції попередньо вказують на гексагональную (вюртцитну) кристалічна структура нанопластинок всіх наших зразків, таким чином, товщина зразка, що має певну кількість моношарів (5 для зразка 1) може дещо відрізнятись від опублікованих [296], внаслідок різних сталих ґраток для структур цинкової обманки і вюртциту.



Рис. 5.4. Спектри оптичного поглинання (чорна крива), фотолюмінесценції (червона крива) і збудження фотолюмінесценції (криві інших кольорів) зразка 1.

Спектр фотолюмінесценції зразка 1 (Рис. 5.4, червона крива), виміряний при збудженні лазером на довжині хвилі 406 нм, складається з різкого піку на 458 нм (2,707 еВ), широкої смуги з центром на 520 нм (2,38 еВ) і довгохвильового плеча приблизно на 630 нм (1,97 еВ). Ширина на половині висоти (FWHM) різкого піку дорівнює 12 нм, що дорівнює 71 меВ. Цей пік відповідає рекомбінації вільних (нелокалізованих) екситонів (е-НН), в той час як смуга на 520 нм і довгохвильове плече можуть бути приписані рекомбінації зв'язаних (локалізованих) екситонів. Дві радіаційні довжини хвиль, які супроводжують рекомбінацію зв'язаних екситонів вказують на їх локалізацію на двох різних місцях, які можуть бути пов'язані з двома видами поверхонь нанопластинок: плоска поверхня і торцева поверхня (Рис. 5.5). Слід зазначити, що дві плоскі поверхні не є еквівалентними в разі гексагональної (вюртцитної) кристалічної структури нанопластинок, тому саме ці дві плоскі поверхні можуть бути тими двома місцями локалізації для екситонів.



Рис. 5.5. Схематичне зображення поверхонь нанопластинок.

Часи загасання фотолюмінесценції показано на Рис. 5.4 на тих довжинах хвиль, де вони були виміряні. Моноекспонентний характер і малий час релаксації короткохвильової фотолюмінесценції (1,3 нс на 458 нм) підтримує приписування цього випромінювання рекомбінації вільних А-екситонів. Відносно великий час і бі-експонентний характер загасання фотолюмінесценції довгохвильового випромінювання (7 нс і 250 нс на довжині хвилі 520 нм і 7 нс і 450 нс на довжині хвилі 630 нм), безумовно, підтримують припущення про локалізованість

екситонів, що рекомбінують в даному випадку. Бі-експонентна кінетика загасання люмінесценції також вказує на існування двох різних місць для такої локалізації.

Спектри збудження фотолюмінесценції (синя, зелена, блакитна і пурпурова криві на Рис. 5.4), виміряні для різних довжин хвиль випромінювання, мають аналогічну структуру, але різну інтенсивність, вказуючи, що всі спектральні компоненти фотолюмінесценції повинні бути пов'язані з одним і тим же випромінювальним об'єктом (нанопластинки), і виключають можливість дисперсії форми або структури нанопластинок. Спектри збудження фотолюмінесценції складаються з гострого піку на 454 нм і набагато більш слабкого піку (або навіть плеча) на довжині хвилі 434 нм, і довгохвильового крила, що простягається до приблизно 600 нм. Слабкий пік збудження фотолюмінесценції на 486 нм є артефактом вимірювань. Два короткохвильові піки, очевидно, відповідають двом пікам спектра оптичного поглинання, які зіставляємо з е-НН та е-LН переходами, а також крило в довгохвильовій області нагадує таке ж крило в спектрі поглинання. Попри схожість спектрів збудження фотолюмінесценції та оптичного поглинання, існує очевидна диспропорція між ними: інтенсивності піків е-НН та e-LH переходів в цих спектрах істотно відрізняються, а саме: e-LH перехід набагато менш виражений в спектрах збудження фотолюмінесценції, ніж в ∐я невідповідність оптичному поглинанні. вказує існування на безвипромінювального каналу релаксації В-екситонів (e-LH) в нанопластинках разом із головним каналом релаксації цих екситонів через випромінювальну рекомбінацію.

Рис. 5.6 показує спектри оптичного поглинання, фотолюмінесценції і збудження фотолюмінесценції для зразка 2. Спектри в основному аналогічні до спектрів зразка 1, але всі особливості зміщені в довгохвильову область. Дублетна крива спектру поглинання з максимумами на 483 нм (2,567 еВ) і 514 нм (2,412 еВ) вказує 6-моношарову товщину нанопластинок у зразку 2, що відповідає товщині 1,82 нм згідно [296]. Існує також слабкий пік поглинання на приблизно 427 нм, який можна віднести до менших CdSe наночастинок, які співіснують з

нанопластинками у цьому зразку. Ці наночастинки, мабуть, сферичні, а не плоскі, як нанопластинки, бо їхня смуга поглинання не має характерної дублетної форми.

Для зразка 2, гострий пік фотолюмінесценції на 518 нм (2,394 eB) з часом загасання близько 1 нс ми приписуємо рекомбінації А-екситонів. Інтерпретація піку фотолюмінесценції на 553 нм (2,242 eB) не така проста. Його FWHM 14 нм (59 меВ) занадто мала для того, щоб приписати його рекомбінації екситонів, локалізованих на поверхні, як ми це робили для довгохвильових особливостей фотолюмінесценції зразка 1. Швидка (3 нс) і моно-експонентна кінетика загасання фотолюмінесценції також виключає локалізовану природу відповідних екситонів. З іншого боку, її стоксовий зсув від піку поглинання переходу е-НН на 514 нм становить 170 меВ, і він близький до різниці енергій е-НН та е-LН переходів в оптичному поглинанні, яка дорівнює 155 меВ. Крім того, трикутна форма піку фотолюмінесценції на 553 нм нагадує форму піку поглинання на 483 нм (e-LH переходу). Ці спостереження дозволили запропонувати [96*, 306*] наступну схему фотолюмінесценції на 553 нм: рекомбінація вільних А-екситонів призводить до випромінювання фотона 2,24 eB і переходу дірки з рівня HH на рівень LH. Модель такого каналу фотолюмінесценції показана на Рис. 5.7. Такий механізм є подібний до Оже-релаксації, але за участі дірки. Однак така рекомбінація вимагає існування вільної дірки в наночастинці на додачу до екситона. Ми можемо запропонувати два можливих походження такої дірки: (1) вона може залишатися в частинці після безвипромінювальної релаксації (фото-затемнення) попереднього екситона, (2) частинка може бути постійно позитивно заряджена, в оточенні негативно заряджених лігандів.

Довгохвильове крило в спектрі фотолюмінесценції зразка 2 має повільну і бі-експонентну кінетику загасання (4 нс і 80 нс на довжині хвилі 600 нм), що вказує на існування поверхнево-дефектного механізму люмінесценції (рекомбінація локалізованих екситонів), ймовірно, на двох різних місцях локалізації, хоча це є набагато менш виражено для зразка 2, ніж для зразка 1.

Більш короткі часи загасання такої фотолюмінесценції для зразка 2 у порівнянні зі зразком 1 вказує на більш слабку локалізацію екситонів у зразку 2.



Рис. 5.6. Спектри оптичного поглинання (чорна крива), фотолюмінесценції (червона крива) і збудження фотолюмінесценції (криві інших кольорів) зразка 2.



Рис. 5.7 Схема електронних переходів фотолюмінесценції на 553 нм в зразку 2.

Пік фотолюмінесценції на 455 нм з довгохвильовим плечем близько 470 нм, що спостерігається для зразка 2, може бути пов'язаний з дрібними сферичними наночастинками, які мають смуги оптичного поглинання в околі 427 нм. Це припущення підтверджується повільним і бі-експонентним характером загасання цієї компоненти фотолюмінесценції: 4,6 нс і 100 нс для піка та 4,8 нм і 80 нс для плеча, відповідно. Варто також вказати на відносно великий стоксовий зсув (близько 330 меВ) фотолюмінесценції для цих сферичних наночастинок, який, ймовірно, викликаний поверхнево-дефектною природою фотолюмінесценції в таких дрібних частинках.

Головна відмінність спектрів збудження фотолюмінесценції для зразка 2 від зразка 1 полягає в тому, що інтенсивності піків е-НН та е-LH переходів в цих спектрах фотолюмінесценції близькі й вони в основному нагадують піки в спектрі поглинання. Таким чином, немає безвипромінювального каналу релаксації для В-екситонів (e-LH) в нанопластинках зразка 2, на відміну від зразка 1. Також, відсутнє довгохвильове крило в спектрах збудження фотолюмінесценції для зразка 2, в той час як таке крило чітко видно в його спектрі оптичного поглинання.

Наявність слабкої смуги на довжині хвилі близько 420 нм в спектрах збудження фотолюмінесценції зразка 2, яка нагадує смугу поглинання на цій довжині хвилі, вказує на передачу енергії від електронного збудження невеликих сферичних наночастинок до нанопластинок з подальшою фотолюмінесценцією останніх.

Рис. 5.8 показує спектри фотолюмінесценції зразка 3 ("порошок 2") виміряні при різних довжинах хвиль збудження. Піки фотолюмінесценції на 517 нм (2,398 еВ) і 553 нм (2,242 еВ) не зміщуються при зміні довжини хвилі збудження, в той час як пік на приблизно 450 нм зміщується. Така поведінка підтримує наведене вище пояснення природи піків: фотолюмінесценція на 450 нм відповідає ансамблю невеликих сферичних наночастинок з дисперсією розміру, фотолюмінесценція на 517 нм пов'язана з рекомбінацією вільних А-екситонів, в той час як фотолюмінесценція на 553 нм викликана складним процесом релаксації

за участі переходу дірки з НН на LH рівень. Існує також помітна довгохвильова широка смуга фотолюмінесценції приблизно на 630 нм, яку ми приписуємо рекомбінації локалізованих екситонів. Її існування в зразку 3, на відміну від її відсутності у зразку 2 викликане різницею в технології виготовлення цих зразків.



Рис. 5.8. Спектри фотолюмінесценції зразка 3 ("порошок 2"), виміряні при різних довжинах хвиль збудження.

Інша очевидна різниця між спектрами фотолюмінесценції зразків 2 і 3 — це значно інтенсивніший пік фотолюмінесценції на довжині хвилі 553 нм у зразку 3. Це спостереження може відображати більшу кількість позитивно заряджених нанопластинок у зразку 3 порівняння зі зразком 2, бо, як вказано вище, механізм люмінесценції на 553 нм вимагає наявності додаткової дірки (позитивно зарядженої частинки).

Варто вказати на невеликі стоксові зсуви, приблизно 24 меВ і 18 меВ, між центрами смуг поглинання е-НН і люмінесценції вільних екситонів для наших зразків 1 і 2, відповідно. Такі стоксові зсуви не спостерігались для відповідних зразків товщиною 5 і 6 моношарів CdSe в роботах [296]. Існування стоксового зсуву і ширша лінія фотолюмінесценції вільних екситонів в наших зразках у порівнянні з відповідними нанопластинками з вищевказаної роботи можна пояснити меншим латеральним розміром наших нанопластинок. Дійсно, аналіз знімків, зроблених за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа, демонструє, що типовий латеральний розмір нанопластинок в наших зразках становить близько кількох нанометрів, у той час як розмір нанопластинок в [296] був від 20 нм до декількох сотень нанометрів. Таким чином, гігантська сила осцилятора переходу (GOST), яка відповідає за вузькість смуг оптичного поглинання і фотолюмінесценції, а також за невеликий стоксовий зсув між ними (або зовсім його відсутність) [296, 307], має менш виражений характер в наших Іншим ефекту GOST зразках. проявом € короткий час загасання фотолюмінесценції, що відзначено результатах вимірювань кінетики В фотолюмінесценції вище.

5.3 Кінетика наведеного просвітлення в фемто- пікосекундному часовому діапазоні

Дослідження, описані в цьому підрозділі, виконано з використанням методичних можливостей Центру колективного користування приладами НАН України "Фемтосекундний лазерний комплекс", який діє при Інституті фізики НАН України [294, 45*].

Зміна оптичної густини е-НН і е-LН екситонних смуг зразка 2 була досліджена методом збудження-зондування ("pump-probe") у фемтопікосекундному інтервалі часів [308] (Рис. 5.9). Виявлено, що оптична густина зменшується під дією імпульсу накачування високої інтенсивності, тобто спостерігається наведене просвітлення, що є типовою поведінкою для напівпровідникових наночастинок. Встановлено також, що обидві компоненти дублету в спектрі поглинання, пов'язані з електронними переходами е-НН і е-LH,

демонструють наведене просвітлення одночасно. Це спостереження також підтримує їхню належність одному і тому ж об'єкту (нанопластинці).



Рис. 5.9. Спектри оптичної густини зразка 2: до (крива D₀), під час (крива D) опромінення імпульсом накачування і їхня різниця (крива ΔD).

В Табл. 5.2 наведено експериментальні кінетичні криві релаксації наведеного просвітлення й апроксимацію їх бі-експонентною кривою, а також вказано обчислені значенні сталих часу загасання цих двох часових компонент для зразків 1 і 2, виміряні на довжинах хвиль обох компонент дублету в спектрах поглинання. Швидка компонента (τ_1), ймовірно, характеризує внутрішньозонну термалізацію екситонів, а повільна компонента (τ_2) відповідає часу рекомбінації екситонів через як випромінювальні, так і безвипромінювальні канали.

Рис. 5.10 показує кінетичні криві релаксації наведеного просвітлення в спектральних областях переходів електрон — легка дірка (e-LH) і електрон — важка дірка (e-HH) для зразка 2. В той час як для переходу e-LH спостерігається очікуваний гострий мінімум кривої на часі 0, що відповідає моменту суміщення в часі імпульсів збудження і зондування, для переходу e-HH спостерігаємо майже

плоску ділянку тривалістю близько 1 пс на дні провалу в релаксаційній кривій ("затягнута" кінетика рекомбінації е-НН екситонів). Така незвичайна кінетика переходу е-НН може бути пояснена поповненням заселеності рівня важких дірок переходами з глибше розташованого рівня легких дірок. Ймовірна схема переходів показана на Рис. 5.11.

Таблиця 5.2. Кінетичні криві релаксації наведеного просвітлення (чорні квадрати) і апроксимація їх бі-експонентною залежністю (червона крива). Вказано обчислені значення сталих часів загасання для зразків 1 і 2, виміряні на довжинах хвиль компонент дублету в спектрах поглинання (425 нм і 450 нм для зразка 1, і 470 нм і 500 нм для зразка 2).





Рис. 5.10. Кінетичні криві релаксації наведеного просвітлення в спектральних областях переходів e-LH і e-HH для зразка 2.



Рис. 5.11. Схема електронних переходів, що пояснює можливий механізм "затягнутої" кінетики рекомбінації е-НН екситонів в нанопластинках CdSe.

Висновки розділу 5

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 в 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.

РОЗДІЛ 6. ПРАКТИЧНІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОСТРУКТУР

В попередніх розділах досліджено кластери декількох неорганічних напівпровідників і продемонстровано переходи від атомарних кластерних структур до (нано)кристалічних: від вкладено-оболонкових кластерів ZnO до тетраподів, від найменших молекул йодидів кремнію і германію до відповідних ланцюжків, кілець і об'ємних кластерів, від прекурсорів Cd і Se до "магічних" кластерів і нанопластинок. Такі дослідження поглиблюють фундаментальні фізичні знання про будову (нано)матеріалів. В цьому розділі наводиться декілька прикладів різнопланових досліджень нанорозмірних систем, ближчих ЛО практичних застосувань: використання наночастинок кремнію як відновника для росту металевих наночастинок, різноманітні використання нанопористого оригінальний спосіб оптичного запису інформації кремнезему, В нанокомпозитному матеріалі, виготовлення наночастинок спеціального медичного призначення.

6.1 Наночастинки, вирощені відновленням металу в колоїдному розчині наночастинок кремнію та в пористому кремнеземі

Колоїди металевих наночастинок досліджуються вже понад півтора століття: стаття Майкла Фарадея про колоїд золота датована 1857-м роком [309]. З того часу багато робіт було присвячено металевим наночастинкам. Проте останніми роками вони знову привертають велику увагу завдяки новим застосуванням [156*, 310*, 311*]. Основний інтерес представляють наночастинки благородних металів, оскільки вони інертні в біологічному середовищі, нешкідливі для навколишнього середовища і мають цікаві оптичні властивості.

Багато методів розроблено для отримання наночастинок металів різної форми та розмірів. У цьому підрозділі описано запропоновані методи приготування металевих наночастинок (Ag, Au, Pt) в двох різних системах: в розчині наночастинок кремнію, отриманих з пористого кремнію, і в

нанорозмірних порах пористого кремнезему, який частіше називають пористим склом (ПС, porous glass, PG) [312*, 313*].

6.1.1 Способи виготовлення наночастинок

У першому способі приготування пористий кремній одержували типовим електрохімічним кристалічного травленням Si р-типу В HF, a саме, використовували розчин травлення на основі H₂O₂ [314*]. Солі AgNO₃, HAuCl₄ i HPtCl₆ були використані як металеві прекурсори. Металеві наночастинки вирощували шляхом сонікації (обробки в ультразвуковій ванні) пористого кремнію у водному розчині відповідного металевого прекурсора, таким чином наночастинки кремнію використовували як відновник, що є новизною в порівнянні з роботами [315, 316], де металеві наночастинки відновлювали безпосередньо на поверхні пористого кремнію. В нашому випадку, сурфактант (поверхнево-активна речовина) — додецилсульфат натрію, SDS — запобігав агрегації (скупченню) і седиментації (осадженню) металевих наночастинок при їх тривалому зберіганні, хоча приготувати їх можна було і без додавання сурфактанта. Стабілізовані поверхнево-активними речовинами колоїдні розчини Аи та Ад були стабільними протягом декількох місяців, тоді як без поверхневоактивної речовини вони осідали протягом декількох днів. Колоїдний розчин Pt осідав за кілька годин навіть зі сурфактантом.

У другому способі приготування використано пористе скло (ПС) як відновник і як матрицю для зростання металевих наночастинок. Прекурсор металу (переважно використовували AgNO₃) доставляли всередину пор, промочуючи ПС водним розчином прекурсора, після чого ПС сушили на повітрі або у вакуумі. Відновлення металу і відповідне зростання металевих кластерів в порах починалось під час процесу сушки. Швидкість цього процесу прискорювалась при нагріванні ПС. Частинки в порах були надійно відокремлені одна від одної і добре зафіксовані в матриці.

6.1.2 Характеризація наночастинок

Сканувальна електронна мікроскопія (SEM, Hitachi S-4300) разом з енергодисперсійним рентгенівським аналізом (EDX) та трансмісійна електронна мікроскопія (TEM, JEOL JEM-2000) з вимірюванням електронної дифракції на вибраних ділянках (SAED) були використані для вивчення виготовлених металевих наночастинок. Оптичне поглинання (а точніше кажучи, екстинкцію ослаблення оптичного сигналу після зразка внаслідок поглинання і розсіяння світла в ньому) в області плазмонного резонансу наночастинок відповідного металу вимірювали спектрофотометрами Hitachi U-2000 та C-115-M1. Методика розділення частинок електрофорезом в гелі була успішно використана для перевірки середнього розміру і розподілу за розмірами наночастинок у порівнянні з комерційно доступними наночастинками Au. Функція розподілу пор за діаметром для пористих стекол була отримана методом вимірювань ізотерм адсорбції азоту (BELSORP 28SA).

На Рис. 6.1 показано ТЕМ зображення наночастинок золота, одержаних за допомогою першого методу. Видно, що частинки добре відокремлені одна від одної і мають переважно сферичну форму.



Рис. 6.1. ТЕМ-зображення наночастинок Аи.

На Рис. 6.2 показано розподіл частинок за розміром, розрахований зі знімка ТЕМ з Рис. 6.1 в припущенні сферичної форми частинок. Розподіл розмірів вузький і центрований приблизно на 5 нм (діаметр частинок).



Рис. 6.2. Розподіл частинок Аи за розмірами.

Картина електронної дифракції (SAED), отримана з частинок на Рис. 6.1, показана на Рис. 6.3. Дифракційні кільця вказують на кристалічну структуру частинок. Залежність інтегральної (по колу) інтенсивності дифракційних максимумів від радіуса дифракційного кільця показана на Рис. 6.4. Індекси відповідних атомних площин Au підписані на малюнку. Ширина дифракційних рефлексів обумовлена скінченним розміром кристалітів [317]. У випадку ТЕМ кутова ширина кільця β профілю інтенсивності електронної дифракції, виміряна на половині висоти піка, може бути використана для оцінки середнього діаметра кристаліту L за допомогою формули Шеррера [318]

$$L = K\lambda/\beta$$
,

де λ - довжина хвилі електронів, а К - константа, визначена формою кристала, яка зазвичай складає від 0,85 до 1,0. Замінивши β на b / D, (b - ширина дифракційного піка, D - відстань між зразком та екраном), можна записати

$$L = KD\lambda/b.$$

Ми використали це рівняння для визначення розміру металевих наночастинок з профілю SAED. Для простоти ми взяли К = 1. В результаті, ми знайшли діаметр близько 4,7 нм для частинок Au, що узгоджується з розподілом частинок за розмірами, визначений із зображення TEM (Рис. 6.2).



Рис. 6.3. Картина електронної дифракції з вибраної області (SAED) для частинок, показаних на Рис. 6.1.

Аналогічні вимірювання були виконані для наночастинок срібла та платини (малюнки не показані в роботі). Середній діаметр наночастинок Pt становив близько 2 нм, наночастинок Ag — приблизно 5 нм, однак розподіл за розмірами для срібних наночастинок був ширший.



Рис. 6.4. Залежність інтегральної інтенсивності дифракційних максимумів, показаних на Рис. 6.3, від радіуса дифракційного кільця.

Метод розділення частинок електрофорезом в гелі використовували для середніх розмірів розподілу порівняння та за розмірами приготованих наночастинок Аи з комерційно доступними наночастинками Аи діаметром 10 нм. Було виявлено, що наші частинки рухаються в гелі приблизно в 3 рази швидше, ніж комерційні частинки, а розширення слідів однакове, що означає менший розмір і вужчий розподіл за розмірами для наших частинок. Поверхнево-активна речовина SDS (додецил сульфат натрію) була вибрана серед декількох інших досліджених поверхнево-активних речовин, оскільки частинки з SDS були стабільними електроліті. У гель-електрофорезних експериментах В використовували тільки наночастинки Аи, оскільки колоїд Аи мав насичений червоний колір, який можна було легко виявити неозброєним оком та звичайною ПЗЗ-камерою. Розчин наночастинок Ад був жовтого кольору, ледь помітний у гелі. Розчин наночастинок Pt не використовували через швидке осадження частинок.

Спектри оптичного поглинання колоїдних розчинів (Рис. 6.5) та пористого скла з наночастинками металів (Рис. 6.6), виміряні в області плазмонних резонансів, підтвердили електронно-мікроскопічні спостереження. Ми використовували теорію Мі для апроксимації експериментальних даних.



Рис. 6.5. Спектри екстинкції колоїдних розчинів наночастинок Ag, Au та Pt. Кружками показано апроксимацію експериментальних даних теорією Mi.

Хоча розмір можливих металевих наночастинок у ПС обмежується розмірами пор, ми виявили, що розмір вирощених часток був меншим, ніж діаметр пор. Розподіл розмірів пор для пористих стекол, отриманий шляхом вимірювань ізотерм адсорбції азоту, був дуже вузьким і центрований на 3,5 нм або на 13 нм для використаних в цьому дослідженні зразків. Розмір частинок,

розрахований за оптичними вимірами, становив: 4,7 нм для колоїду Au, 5 нм для колоїду Ag, 10 нм для Ag в ПС 13 нм та 1 нм для Ag в ПС 3,5 нм, що добре узгоджується з результатами вимірювань ТЕМ. Слід зазначити, що наночастинки Pt не мали плазмонного резонансу в УФ-видимому діапазоні.



Рис. 6.6. Спектри екстинкції наночастинок Ag у пористому склі з порами 13 нм та 3,5 нм.

Таким чином, в цьому підрозділі описано виготовлення наночастинок металів (Ag, Au, Pt) 1 - 10 нм у двох різних системах: у розчині наночастинок кремнію, отриманих з пористого кремнію, та в порах пористого скла. Відновлення металів з відповідних солей відбувається подібним чином в обох випадках, ймовірно, через високу кривизну поверхні та "обірвані" зв'язки кремнію. Виміри електронної мікроскопії добре узгоджуються з даними оптичного поглинання в області плазмонного резонансу відповідного металу.

6.2 Виготовлення прозорого провідного пористого нанокомпозиту

Пористе скло відоме завдяки його величезній питомій площі поверхні та спектральному діапазоні прозорості y видимому [319]. Також воно використовується як матриця для утворення нанокомпозитів [320-322]. Як правило, пористе скло виготовляють шляхом кислотного вилуговування розчинної боратної фази в лужному боросилікаті, розділеному на фази після термічної обробки, утворюючи тривимірні з'єднані відкриті пори В переважно кремнеземному скелеті. Площу поверхні або розмір пор можна контролювати шляхом регулювання температури та часу процесу термічної обробки. Коли пористе скло застосовують як матрицю для утворення нанокомпозиту, його велику внутрішню поверхню пор) ефективно поверхню (переважно можна використовувати для утримування великої кількості функціональних матеріалів, які, у свою чергу, забезпечують велику площу поверхні та велику кількість реакційноздатної площі. Ця перевага була широко використана у фотокаталізі, де фотокаталізатор оксиду титану, закріплений на пористому склі [323] або пористому оксиді алюмінію [324], показав підвищену фотокаталітичну активність завдяки великій площі поверхні.

Інший приклад — сонячна батарея [325, 326] з діоксиду титану, барвника, електроліту та пари прозорих провідних плівок (ППП) як електродів. Нанопористий оксид титану з великою площею поверхні зазвичай потрібний для розміщення великої кількості барвника для отримання високої ефективності трансформації енергії світла в електричний струм. Однак пористість оксиду титану збільшує його електричний опір, що, у свою чергу, сповільнює передачу електронів від оксиду титану до ППП електроду зі збільшенням його товщини. Маючи на меті заміну пористого оксиду титану на пористий електрод з великою площею поверхні з нанесеною на його внутрішню поверхню (поверхню пор) тонкою плівкою пористого титану, можна очікувати, що швидкість переносу електронів від оксиду титану до електродів збільшиться. Тому такий пористий електронів від оксиду титану до електродів збільшиться. Тому такий пористий

прозорість та/або провідність електродів з великою площею поверхні.

У цьому підрозділі повідомляється про спосіб виготовлення напівпрозорого нанокомпозиту з тривимірною провідністю та великою поверхнею, що було зроблено нами вперше [327*], шляхом нанесення плівки SnO₂ на внутрішню поверхню пор пористої скляної пластини та її зовнішні поверхні, використовуючи метод хімічного осадження пари (CVD).

6.2.1 Нанесення провідної плівки в порах пористого скла методом CVD

Схема установки хімічного осадження пари (chemical vapor deposition, CVD) для нанесення провідної плівки в пори пористого скла показана на Рис. 6.7. Хлорид олова (SnCl₄) використовували як прекурсор для одержання плівки SnO₂, а H₂O вводили для гідролізу SnCl₄. Обидві речовини охолоджували льодяною водою, щоб стабілізувати тиск їхніх парів. Гази аргон та кисень були використані для перенесення SnCl₄ та H₂O у реакційну камеру, відповідно. Швидкість потоку аргону встановлювали на рівні 5 мл/хв. Співвідношення швидкостей потоків газів перенесення було використане для контролю молярного співвідношення (r) H₂O до SnCl₄ (r = $[H_2O]/[SnCl_4]$), оскільки тиск парів H_2O та SnCl₄ майже однаковий при 0°С. Молярне співвідношення, як правило, встановлювали в межах 1÷4. Пластинку пористого силікатного скла, надану Akagawa Koshitu Glass Industry, використовували як підкладку для осадження плівки SnO₂. Пориста підкладка, використана у цьому експерименті, мала товщину 1 мм і середній діаметр пор близько 50 нм, коротко назвемо її ПС50. ПС50 фіксували в центрі реакційної камери парою графітових гвинтів, заклеєних двома шматочками графітових кільцевих прокладок з двох сторін, як показано на Рис. 6.7. Температуру в центрі камери підтримували близько 400°С довше ніж 1 годину, щоб вилучити всякий адсорбований бруд з ПС50 перед початком реакції. Процедура осадження складалась з чотирьох кроків. (1) Нанесення плівки на внутрішню поверхню пор здійснювали при 400°C протягом 4 годин шляхом введення реагентів $SnCl_4$ та H_2O_3 що переносились аргоном та киснем з камери А, та одночасного відкачування

камери В до 1,33·10⁴ Па (100 торр). (2) Таку саму реакцію проводили шляхом введення реагентів з камери В і відкачування камери А. Іншими словами, осадження плівок на внутрішній поверхні пори здійснювалось з обох сторін ПС50. (3) Осадження плівок на одній із зовнішніх поверхонь пластини ПС50 проводили при 400°С протягом 4 годин шляхом введення реагентів з камери А і підтримання камери В при атмосферному тиску 1,01·10⁵ Па (760 торр). (4) Таке ж осадження проводили для іншої зовнішньої поверхні.



Рис. 6.7. Схема експериментальної установки CVD.

Вимірювання рентгенівської дифракції (XRD) обробленого ПС50 проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра (XRD-6000, Shimadzu, Японія) з випромінюванням СиКа. Електричний опір постійному струму вздовж зовнішньої поверхні та між двома зовнішніми поверхнями вимірювали за допомогою електрометра (Loresta-EP, MCP-T360, Mitsubisi Chemical Co., Японія) з чотирма кінцевими зондами та електрометром (ММН-930, Ferm, Голландія) з двома терміналами, відповідно, при кімнатній температурі в повітрі. Спектри пропускання в УФ-видимій області вимірювали спектрофотометром (U-4000, Hitachi, Японія) з інтегрувальною сферою або без неї. Вимірювання розподілу пор розмірами здійснювали за допомогою пристрою ртутної за порометрії (Micromeritics Auto Pore IV, Shimadzu, Japan).

Вимірювання рентгенівської дифракції (XRD) демонструють кристалічну структуру SnO_2 (Рис. 6.8) при різних умовах осадження. При r = 2 розподіл інтенсивності піків є найбільш схожим на такий для порошку SnO_2 , що вказує на правильність стехіометричного співвідношення прекурсорів в цьому випадку.



Рис. 6.8. Спектри XRD нанокомпозитів $SnO_2@PG50$, що мають різні молярні співвідношення (r) H_2O до $SnCl_4$.

На Рис. 6.9 показано залежність зовнішнього питомого опору нанокомпозитів SnO₂@ПC50 від молярного співвідношення H₂O до SnCl₄, виміряного після сушки. Зовнішній питомий опір обробленого ПC50 був порядку $10^{-1} \div 10^1$ Ом·см. Найменший питомий опір 1,84·10⁻¹ Ом·см отримано при r = 2. Це можна пояснити правильним стехіометричним співвідношенням.

Опір між двома зовнішніми поверхнями нанокомпозитної пластини SnO₂@ПС50 становив близько 300 кОм, виміряний електрометром для всіх зразків. Отже, отримано тривимірний провідний нанокомпозит. Наскільки нам відомо, це була перша демонстрація провідності між двома зовнішніми поверхнями пористої нанокомпозитної пластини, яка засвідчила осадження провідної плівки по всьому об'єму пор пористої скляної пластини. Варто зазначити, що опір між двома зовнішніми поверхнями необробленої пластини ПС50 є більшим за 10¹³ Ом.



Рис. 6.9. Питомий опір зовнішньої поверхні SnO₂@ПС50 нанокомпозиту при різних молярних співвідношеннях H₂O до SnCl₄.

На Рис. 6.10 показані спектри пропускання в УФ-видимій області нанокомпозитів $SnO_2@\Pi C50$, отриманих при r = 2, виміряні з інтегрувальною сферою та без неї. Застосування інтегрувальної сфери дозволяє врахувати розсіяння в зразка. Там же наведено спектри необробленого $\Pi C50$, також виміряні з і без інтегрувальної сфери.



Рис. 6.10. Спектри оптичного пропускання нанокомпозиту SnO₂@ПС50 при r=2 і необробленого ПС50, виміряного з інтегрувальною сферою і без неї. Вставка - збільшення цих спектрів у видимій області.

Виміряні спектри (Рис. 6.10) показують, що для довжини хвилі 550 нм пропускання нанокомпозиту SnO₂@ПС50 становить 0,1% без інтегрувальної сфери та 5,5% з нею. Отже, слабке пропускання нанокомпозиту можна приписати сильному розсіюванню світла. що пояснюється не тільки розсіянням необробленого ПС50 і великою різницею показників заломлення між ПС50 і плівкою SnO₂, а й неоднорідністю плівки SnO₂ на внутрішній поверхні пор. Цю неоднорідність можна приписати складній структурі пор. Розсіювання виявляється дуже сильним, особливо у видимій області. Фактично, нанокомпозит виглядає напівпрозорим через розсіювання. Коли нанокомпозит використовується як електрод у фотоелектрохімічному пристрої, функціональні матеріали, закріплені в порах, можуть ефективно використовувати таке розсіяне світло. Ііда та ін [328] показали, що молочно-біла оксидна плівка олова, що складається з великих частинок, яка використовується як електрод у сонячній батареї, демонструє вищу ефективність перетворення енергії світла в електричну енергію, ніж прозора, оскільки частинки створюють тонку текстуру на границі між кремнієм і плівкою оксиду олова, що викликає випадкове відбиття на інтерфейсі та "локалізує" падаюче світло в шарі кремнію.

Розподіл розмірів пор нанокомпозиту SnO₂@ПС50 при r = 2 показано на Рис. 6.11. У порівнянні з необробленим ПС50, нанокомпозит SnO₂@PG50 показує зсув піка у сторону менших діаметрів пор, отже, внутрішні поверхні пор "зайняті" плівкою SnO₂, але важливо, що пори залишились відкритими. Також видно збільшення питомої площі поверхні від 55 м²/г до 74 м²/г після осадження плівки SnO₂, що може бути пояснено фрактальною структурою нанесеної плівки. Площа поверхні (внутрішньої) на одиницю площі (зразка) може бути розрахована шляхом множення виміряної питомої площі поверхні на одиницю ваги і діленням її на одиницю площі, що дає результат близько 8 м²/см². Ця величина майже в 10⁵ разів перевищує відповідне значення для прозорої провідної плівки.



Рис 6.11. Розподіл пор за розміром для нанокомпозиту SnO₂@ПС50 при r=2 і необробленого PG50.

Отже, в цьому пункті описано метод одержання і характеризацію прозорого провідного пористого нанокомпозиту чотириступеневим осадженням провідної плівки SnO₂ на пористій скляній пластині. Нанокомпозит є напівпрозорим, з сильним розсіюванням у видимій області, що може сприяти "локалізації" падаючого світла в порах. Важливо, що нанокомпозит зберігає пори відкритими і має дуже велику поверхню з тривимірною провідністю. Очікується, що напівпрозорий провідний пористий нанокомпозит може утримувати велику кількість функціональних матеріалів, що, у свою чергу, суттєво підвищить ефективність його використання як електрода в фотоелектричних пристроях.
6.2.2 Порівняння методів нанесення зовнішньої провідної плівки

Електроди на основі ППП оксиду олова або ІТО широко використовуються в сучасних електронних пристроях, особливо фотоелектричних пристроях таких як рідкокристалічні дисплеї, плазмові панелі, електролюмінесцентні органічні/неорганічні дисплеї та сонячні батареї. ППП виготовляють на скляній підкладці методом напилення [329], піролітичного осадження спрею (SPD) [330, 331], лазерною абляцією (LA) [332, 333] та ін. Загальними вимогами до ППП є висока провідність та висока прозорість у видимому спектральному регіоні.

У даному дослідженні [334*] ми вивчили вплив методу осадження зовнішньої ППП на характеристики нанокомпозиту. Методи SPD, LA та CVD були використані для нанесення ППП на нанокомпозит SnO₂@ПС. В експерименті використовували ПС з середнім діаметром пор 50 нм, яке виглядає напівпрозорим (молочним) внаслідок розсіювання світла порами.

Після виготовлення нанокомпозиту SnO₂@SiO₂, описаного в попередньому пункті, на нього наносили ППП SnO₂:F методом SPD [330, 331], або ITO методом LA [332, 333], або SnO₂ методом CVD. Осадження SnO₂:F методом SPD проводили за температури 500°C 40-кратним вприскуванням спрею, використовуючи як прекурсор ді-n-бутил олова діацетат ((CH₃CH₂CH₂CH₂)₂Sn(OCOCH₃)₂) і фторид амонію. Осадження ITO методом LA проводили при кімнатній температурі протягом 10 хв. Деталі методик SPD та LA описані в роботах [330-333]. У випадку методу CVD всі умови були такими ж, як зазначено вище (для створення нанокомпозиту SnO₂@ПС) крім тиску в камері В, який дорівнював атмосферному 1,01·10⁵ Па (760 торр).

Мікроструктуру зразків вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа (CEM, JSM-5900LVS, Japan Electronic Datum Co.). Товщину провідної плівки на зовнішній поверхні зразків вимірювали шляхом спостереження зображення поперечного перерізу зразків за допомогою CEM.

Виготовлений нанокомпозит SnO₂@ПС має опір більший, ніж 1 МОм, що є верхньою межею використовуваного електрометра. Тому на зовнішню поверхню нанокомпозиту SnO₂@ПС було нанесено ППП методами SPD, LA та CVD. На Рис. 6.12 показано питомий опір зовнішньої поверхні ППП, нанесених різними способами на нанокомпозит SnO₂@ПС. Питомий опір плівки SnO₂:F, нанесеної методом SPD, виявився найвищим — порядку 100·мОм·см, SnO₂, нанесеної методом CVD, — порядку 10 мОм·см. Найменший питомий опір 1,38 мОм·см отримано для плівки ITO, нанесеної методом LA. Питомий опір ППП, нанесеної на SnO₂@ПС нанокомпозит, як правило, у 10 разів перевищує питомий опір ППП, нанесеної на плоску підкладку.



Рис. 6.12. Питомий опір зовнішньої ППП, нанесеної різними способами на нанокомпозит SnO₂@ПС.

Ha Рис. 6.13 показано кутові залежності інтенсивності дифракції променів (XRD) для виготовлених зразків. Нанокомпозит рентгенівських SnO₂@ПС (без зовнішніх ППП) демонструє дуже слабкий пік (110) тетрагональної SnO₂ на Рис. 6.13 (крива 1), його важко розгледіти на малюнку. Плівка SnO₂:F, нанесена методом SPD, (Рис. 6.13 (крива 2)) та плівка SnO₂, нанесена методом CVD, (Рис. 6.13 (крива 4)) показують характерні кристалічні піки тетрагональної структури SnO₂, хоча для першої з них вони є досить слабкими. Це добре узгоджується з питомим опором, показаним на Рис. 6.12. Плівка ITO, нанесена методом LA (Рис. 6.13 (крива 3)) є аморфною.



Рис. 6.13. Кутові залежності інтенсивності XRD нанокомпозиту SnO₂@ПС: (1) — без зовнішніх ППП, (2) — з плівкою SnO₂:F, нанесеною методом SPD, (3) — з плівкою ITO, нанесеною методом LA, (4) — з плівкою SnO₂, нанесеною методом CVD.

Прозорість зразків досліджена спостереженням їх під флуоресцентною лампою та вимірюваннями на спектрофотометрі. Підкладка необробленого ПС виглядає напівпрозорою білою внаслідок розсіяння світла нанопорами. Нанокомпозит SnO₂@ПС має майже такий самий вигляд, як і необроблене ПС. SnO₂:F плівка, нанесена методом SPD та плівка ITO за методом LA, є трохи коричневими, а плівка SnO₂, нанесена методом CVD, має білувате забарвлення. Всі зразки є напівпрозорими. На Рис. 6.14 показані спектри пропускання зразків в УФ-видимій-ближній ІЧ області, там же наведено спектр необробленого ПС. Можна бачити, що пропускання необробленого ПС при 550 нм становить близько 33,7%, що пояснюється сильним розсіянням світла нанопорами. Розсіяння виявляється дуже сильним, особливо у видимому діапазоні. Пропускання зменшується в такій послідовності: необроблене ПС (крива 0), нанокомпозит SnO₂@ПС без ППП (крива 1), нанокомпозит з плівкою SnO₂:F (крива 2), нанокомпозит з плівкою ІТО (крива 3) та нанокомпозит з плівкою SnO₂ (крива 4).



Рис. 6.14. Спектри пропускання зразків: (0) — необроблене ПС, (1) ÷ (4) ті ж, що показані на Рис. 6.13.

На Рис. 6.15 показані SEM зображення зовнішніх поверхонь вищенаведених зразків зі збільшенням 50000. Як видно з Рис. 6.15 (1), пори ПС залишаються відкритими після осадження дуже тонкої плівкою SnO₂ й утворюється нанокомпозит SnO₂(a)ПС. Найцікавіше, що розміри пор нанокомпозиту SnO₂(a)ПС майже такі ж, як у початкового пористого скла. Це підтверджує правильність вибору умов експерименту CVD осадження плівки SnO₂ в пори ПС. Плівка SnO₂:F, нанесена методом SPD (Рис. 6.15 (2)), показує однакові дрібні частинки. Плівка ITO, нанесена методом LA, (Рис. 6.15 (3)) є настільки гладкою, що мікроструктура нанокомпозиту SnO₂@ПС явно проявляється крізь неї. Цей вид текстури поверхні може призвести до випадкового відбиття світла на інтерфейсі та ефективного поглинання падаючого світла, коли така наноструктура буде використовуватись як електрод у фотоелектричному пристрої. Однак плівка SnO₂, нанесена методом CVD, (Рис. 6.15 (4)) демонструє частинки діаметром більшим ніж 250 нм. Очевидно, ці великі частинки є причиною сильного розсіяння світла цим зразком, що було видно в спектрах пропускання. Всі зображення СЕМ добре узгоджуються з наведеними вище результатами XRD та оптичного пропусканням.



Рис. 6.15. СЕМ зображення зовнішніх поверхонь зразків. (1) - (4) такі ж, як показано на Рис. 4. Шкала на всіх зображеннях = 0,5 мкм.

Підсумки цього пункту наступні. Нанесення ППП на зовнішню поверхню наномпозиту дозволяє виміряти поверхневу провідність таких зразків. Зовнішня ППП нанесена методами SPD, LA або CVD. Плівка SnO₂:F, нанесена методом SPD, демонструє слабку кристалічність та відносно низьку провідність, але рівномірні дрібнодисперсні частинки та високе оптичне пропусканням. Плівка ITO, нанесена методом LA, є аморфною, але дуже гладкою та високопровідною. Плівка SnO₂, нанесена методом CVD, забезпечує хорошу кристалічність та провідність, але низьку прозорістю. Мікроструктури, що спостерігаються за допомогою CEM для всіх зразків, добре узгоджуються з результатами XRD, спектрами оптичного пропускання і вимірюваннями електричного опору зразків.

6.2.3 Нанесення та властивості провідної плівки ІТО в нанопористому склі

Плоска щільна ITO або SnO_2 плівка може бути виготовлена на скляній підкладинці за допомогою MOCVD [335], розпилення [329, 336], осадження за допомогою пучка іонів кисню [337] та іншими методами, в той час як нанесення провідної плівки на кремнеземове ПС є новою ідеєю отримання прозорого або напівпрозорого пористого електроду. Dong та Gafney [338] осаджували ITO на підкладинку ПС з діаметром пор 10 нм методом спін-покриття. ITO плівка, яку вони отримали, не є пористою і ніяких доказів наявності плівки ITO в порах не наведено.

В цьому дослідженні [339*] ми намагались приготувати плівку ІТО всередині пор ПС методом МОСVD. З міркувань подальшого впровадження в пори функціональних матеріалів було вибране ПС з великим розміром пор, близько 50 нм в діаметрі, хоча воно виглядає напівпрозорим внаслідок сильного розсіяння світла в ньому. Виготовлення зразка здійснювали з або без вакуумування одного боку пластинки ПС. Вакуумування одного боку пластинки ПС використовували для впровадження ІТО в пори матриці завдяки градієнту тиску. У такий спосіб формували провідний нанокомпозит. Коли система була при атмосферному тиску (без вакуумування), то плівка ІТО формувалась лише на поверхні пластинки ПС.

На Рис. 6.16 та Рис. 6.17 показано схеми експериментальної установки MOCVD з та без вакуумування одного боку пористої матриці. Пластинку пористого кремнеземного скла використовували як матрицю для осадження ITO. Вона мала товщину 1 мм і середній діаметр пор близько 50 нм. Назвемо її ПС50 для скорочення. ПС50 була закріплена вертикально в центрі скляного об'єму за допомогою пари графітових гвинтів, ущільнених двома графітовими прокладками з двох боків (Рис. 6.16), або була розміщена в центрі скляного об'єму горизонтально (Рис. 6.17). Діпівалойлметанат індію (indium dipivaloylmethanate, $In(DPM)_3$) та діпівалойлметанат олова (tin dipivaloylmethanate, $Sn(DPM)_2$) були вихідними матеріалами (прекурсорами) для приготування плівки ITO. Скляна

чашечка, заповнена відваженими прекурсорами у молярному співвідношенні Sn:In = 10 молярних % була розташована в скляному об'ємі біля зовнішнього краю електричної пічки. У випадку Рис. 6.16, чашечку розташовували в об'ємі А, а об'єм В був вакуумований до тиску 5,33×10⁴ Па (400 торр), щоб забезпечити градієнт тисків між об'ємами А та В. Температуру в центрі об'єму підтримували на рівні 100°С понад годину для того, щоб очистити ПС50, згодом підвищували до 300°С і далі утримували 500°С ще одну годину. Аргон (Ar) використовували для переносу парів прекурсорів на пористу матрицю. Потік (*R*) аргону був 5мл/хв. Кисень (O₂) використовували як газ реагент для прекурсорів. Потік кисню змінювали від 5 до 20 мл/хв. Відношення потоків цих двох газів позначимо як $r=R_{\rm O2}/R_{\rm Ar}$. У випадку Рис. 6.17, ПС50 розташовували горизонтально, а потік О2 направляли вертикально на нього. Таким чином, O2 міг реагувати з прекурсорами, принесеними Ar, лише на верхній стороні ПС50, що, як очікували, мусило сформувати однорідну плівку. Коли температура досягала 500°С, гази напускали в скляний об'єм. Після цього отримані зразки термообробляли при 600°С 3 години в повітряній атмосфері та 6 годин в атмосфері азоту (N₂).



Рис. 6.16. Схема експериментальної установки MOCVD з вакуумуванням скляного об'єму В до 5,33×10⁴ Па (400 торр).



Рис. 6.17. Схема експериментальної установки MOCVD при атмосферному тиску.

Окрім експериментальних методик, описаних в попередніх пунктах, мікроструктуру досліджували також на сканувальному електронному мікроскопі польової емісії (FESEM, S-4800, Hitachi, Японія). Кількісний аналіз елементного складу здійснювали за допомогою енерго-дисперсійного ренгенівського розсіяння (EDX, Genesis 4000, EDAX, Японія).

Коли температура електричної пічки, що мала довжину 300 мм, була встановлена на 500°С, то реальна температура біля краю пічки виявилась лише близько 100°С. Якщо край пічки прикрити азбестом, то температура біля краю була близько 200°С. За допомогою термогравіметричного / диференціального термального аналізу (TG/DTA 6300, Seiko Instrument Inc., Японія), було встановлено, що In(DPM)₃ розкладається при температурі близько 140°С, а його вага не змінюється при температурі вище 270°С. Для Sn(DPM)₂ вага змінюється в діапазоні температур від 70 до 410°С. Коли температура в скляному об'ємі зростала, прекурсори плавились і їхні пари переносились аргоном на ПС50.

Колір отриманих зразків був чорнуватий до термообробки, коли відношення *r* O₂ до Ar було 1. Це може бути внаслідок карбонізації органічних компонент в прекурсорах, що не прореагували повністю, оскільки O₂ в цьому випадку недостатньо. Чорнуватий колір ставав світлішим після термообробки при 600°С 3 години в повітрі завдяки окисленню. Коли парціальний тиск O_2 збільшували до r=2-4, зразки, приготовлені при вакуумуванні одного боку ПС50 (Рис. 6.16.) виявлялись слабо молочно-білими, в той час як зразки приготовлені при атмосферному тиску (Рис. 6.17) були зовсім не забарвлені. При вищих парціальних тисках O_2 , видимих змін кольору не відбувалось після термообробки в повітрі і в азоті. Наступні дані отримані для зразків, термооброблених в повітрі та в азоті, якщо інше не вказано.

6.2.3.1 ITO@ПС нанокомпозит при вакуумуванні одного боку ПС50

На Рис. 6.18 показано рентгенограми отриманих зразків при вакуумуванні одного боку ПС50 (Рис. 6.16.). Кристалічні піки кубічного \ln_2O_3 (ASTM картка № 6-0416) добре видно на спектрі. Інтенсивність піків зростає при зменшенні відношення $r O_2$ до Ar, що є парціальним тиском O_2 . Зображення перерізу, отримані на SEM, показують, що зниження парціального тиску O_2 дає потовщення плівки ITO. Товщина плівки ITO може визначати інтенсивність піків в ренгенограмі.

На Рис. 6.19 показано залежності питомого опору отриманих зразків від відношення $r O_2$ до Аг. Питомий опір зразків зростає при зростанні парціального тиску O_2 . Це може бути пов'язане зі зниженням кількості кисневих дефектів, які є найважливішими для провідності тут. Кімура та ін. [340] показує, що густина носіїв може зменшуватись зі зростанням парціального тиску O_2 , оскільки при цьому обмежується генерація носіїв кисневими дефектами. Порівнюючи термообробку в повітрі, питомий опір всіх зразків зменшився у більш ніж 10 разів після термообробки в атмосфері азоту. Це пов'язано зі збільшенням кількості кисневих дефектів, що утворюються в атмосфері інертного газу. Найнижчий питомий опір 10^{-1} Ом·см було отримано при r = 1.



Рис. 6.18. Рентгенограми зразків, приготовлених при вакуумуванні одного боку ПС50, при різних відношеннях *r* O₂ до Ar.



Рис. 6.19. Залежність питомого опору зразків, отриманих при вакуумуванні одного боку ПС50, від співвідношення *r* O₂ до Ar.

На Рис. 6.20 зображено типову картину, отриману на СЕМ, поверхні зразка, виготовленого при вакуумуванні одного боку ПС50, коли r = 4. Поверхня має шорстку поверхню, утворену великими сполученими частинками з діаметром частинок від кількох десятків до сотні нанометрів. Мікроструктура перерізу зразка, отримана на FESEM, показана на Рис. 6.21. Темна частина зображення – це кремнеземовий скелет ПС50, а світла частина, розпорошена навколо кремнеземового скелету і на верхній поверхні пластинки ПС – це плівка ITO, згідно 3 результатами EDX дослідження. Цe зображення показує, ЩО нанокомпозит ІТО/ПС дійсно сформований цим методом виготовлення. Воно також доводить, що плівка ITO, сформована на верхній стороні пластинки ПС, залишає пори відкритими. Все це вказує на правильний підбір градієнту тиску і режиму приготування.



Рис. 6.20. Зображення СЕМ поверхні зразка, приготованого при вакуумуванні одного боку ПС50, при r = 4. Масштабна риска: 500 нм.

освітленні Пропускання всіх зразків оцінювали візуально при флуоресцентною вимірювали спектрофотометром лампою та 3 та без інтегрувальної сфери (IC), яку встановлювали для вимірювання розсіяного вперед зразком світла. На Рис. 6.22 показано УФ-видимий-ІЧ спектри нанокомпозиту ITO/ПС при r = 2 та необробленого ПС50 для порівняння. Пропускання необробленого ПС50 на 550 нм складає близько 33%. Низьке пропускання є

наслідком Релеєвського розсіяння світла порами. Розсіяння є особливо сильним в УФ-видимій області спектра. Це можна перевірити зі спектра виміряного з ІС. Пропускання нанокомпозиту ІТО/ПС складає лише 0,8% без ІС і 32% з ІС на 550 нм. Якщо врахувати розсіяне назад світло, то пропускання буде ще вищим. Дійсно, нанокомпозит виглядає не матовим, а напівпрозорим із-за розсіяння.



Рис. 6.21. Зображення, отримане за допомогою FESEM, перерізу зразка, приготованого при вакуумуванні одного боку ПС50, при r = 4. Вся шкала: 500 нм.



Рис. 6.22 УФ-видимий-IЧ спектри зразка, приготованого при вакуумуванні одного боку ПС50 при r = 2 і необробленого ПС50 для порівняння, виміряні з та без інтегрувальної сфери (IC).

На Рис. 6.23 показано залежність площі поверхні від діаметра пор для ITO/ПС нанокомпозиту при r = 4. Порівнюючи з необробленим ПС50, ITO/ПС нанокомпозит має пік, зміщений у бік малих діаметрів пор, який означає, що, по перше, пори залишились після утворення ITO частинок, і, по друге, що діаметр пор нанокомпозиту став меншим, ніж необробленого ПС50. Це узгоджується з результатами FESEM. Також видно, що питома площа поверхні зросла з 55 до 79 M^2/r , що можна пояснити тонкою структурою ITO частинок, оскільки зростання площі поверхні відбулось в тих порах, діаметри яких менші за 10 нм. Площу поверхні одиниці поверхні можна обчислити множенням виміряної питомої площі поверхні на вагу зразка і діленням на площу грані зразка. Це дає

$$A \cdot W/S = (79 \text{ m}^2/\Gamma)(0,17 \text{ }\Gamma/1,767 \text{ cm}^2) = 7,6 \text{ m}^2/\text{cm}^2,$$

де A – це виміряна питома площа поверхні, W – це виміряна вага зразка, S – це площа верхньої грані пластинки зразка. З іншого боку, для плоскої ППП без врахування її шорсткості вищеобчислена величина буде 1 см²/см². Таким чином, площа поверхні одиниці поверхні нанокомпозиту в 7.6×10⁴ разів більша, ніж у плоскої ППП.



Рис. 6.23. Залежність площі поверхні від діаметра пор для зразка, приготованого при вакуумуванні одного боку ПС50 при r = 4, а також необробленого ПС50.

6.2.3.2. Плівка ІТО, виготовлена на ПС50 при атмосферному тиску

Зразки, приготовані при атмосферному тиску, показують схожі рентгенограми на ті, що мають зразки, приготовані при вакуумуванні одного боку ПС50. На Рис. 6.24. показано залежності питомого опору отриманих зразків, від співвідношення $r O_2$ до Ar. Питомий опір дорівнює близько $2\div 3\times 10^{-2}$ Ом·см, що у 10 разів нижче, ніж для ІТО/ПС нанокомпозиту, як описано вище. Навіть більше, пропускання цих зразків вище, ніж ІТО/ПС нанокомпозиту.



Рис. 6.24. Залежність питомого опору зразка, приготованого при атмосферному тиску, від співвідношення *r* O₂ до Ar.

Типове зображення, отримане на SEM, поверхні зразка, приготованого при атмосферному тиску при r = 2, показано на Рис. 6.25. Порівнюючи зі зображенням ITO/ПС нанокомпозиту, показаним на Рис. 6.20, можна бачити, що зразок, приготований при атмосферному тиску, гладкий, сформований малими й щільно упакованими частинками. Тому він має нижчий питомий опір і вище пропускання, ніж ITO/ПС нанокомпозит, що має пористу структуру.



Рис. 6.25. Зображення, отримане за допомогою SEM, поверхні зразка, приготованого при атмосферному тиску при *r*=2. Масштабна риска: 500 нм.

Як правило, складно приготувати однорідну плівку на ПС [338] і/або з низьким питомим опором [327*, 334*]. Згідно з [338], плівка ІТО, приготована на ПС з діаметром пор 10 нм, має товщину ~3 мкм та опір одиниці поверхні 1,0 кОм/ см², що відповідає питомому опору 3×10⁻¹ Ом см. В даній роботі [339*], плівка ITO приготована на ПС з більшими порами (50 нм) і при цьому має нижчий питомий опір 2÷3×10⁻² Ом см. Таким чином, дана плівка ІТО є придатною до застосування практичного В фотоелектричних приладах. Також метод приготування при атмосферному тиску може бути використаний, коли треба закупорити пори ІТО/ПС гладкою, щільною, провідною плівкою. Наприклад, коли нанокомпозит ІТО/ПС використовують як електрод у фотосенсибілізованому барвником сонячному елементі, то пори цього електрода мусять бути закупорені, оскільки в порах знаходиться рідкий електроліт.

Таким чином, напівпрозорий провідний пористий нанокомпозит ІТО/ПС було отримано впровадженням провідного ІТО в пори матриці ПС за допомогою методу MOCVD при вакуумуванні одного боку пористої матриці. Крім того, провідна, однорідна і щільна плівка ІТО була отримана на пластинці ПС при атмосферному тиску. Питомий опір отриманих зразків склав від 10^{-1} до 10^{-2} Ом·см. Пропускання було вище 30% на 550 нм без врахування розсіяного назад світла. Отриманий ІТО/ПС нанокомпозит має наскрізні пори й велику питому площу поверхні 79 м²/г, що приблизно в 7.6×10⁴ разів більше, ніж питома площа поверхні ППП.

6.3 Фототермічна сорбція газів в пористому склі

Пористе скло (ПС) вже тривалий час [319] є добре відомим матеріалом, але деякі його властивості все ще не досліджені. Це обумовлено складністю структури ПС та зміною його властивостей під впливом навколишнього середовища та різних його обробок [341*]. В той же час, пористе скло є важливим середовищем для мембранних технологій завдяки сукупності його характеристик: хімічній, механічній та термічній стійкості, оптичній прозорості, великій питомій площі поверхні та можливості легко зробити мембрану необхідної форми та розміру [342].

Особливістю дифузії газу крізь ПС є те, що молекули адсорбованого газу проходять крізь мембрану як шляхом поверхневої дифузії по поверхні пор, так і шляхом газової дифузії в об'ємі пор. Явище адсорбції-десорбції відіграє ключову роль у транспортуванні газу через нанопористе скло. Є багато моделей [343-345], експериментальні роботи [346] та огляди [347, 348] щодо стаціонарної дифузії газу крізь мембрану, і зокрема крізь ПС. Але нестаціонарне дослідження дифузії не проводилося, особливо для випадку, коли температура мембрани швидко і періодично змінюється.

Метою даної частини роботи є експериментальне дослідження газопроникності крізь мембрану ПС в нестаціонарному температурному режимі та теоретична оцінка транспорту газу для цієї системи [349*-352*].

Зразки пористого скла були виготовлені в AIST Кансай раніше описаним методом [353]. Зразки ПС мали форму трубки: зовнішній діаметр - 5 мм, товщина стінки - 0,5 мм. Розподіл пор за діаметрами був розрахований з ізотерм десорбції

азоту, які вимірювали за допомогою порозиметра BELSORP 28SA, BEL JAPAN Inc; для розрахунків використовували криву десорбції. Розрахунки проводились методом D-H, реалізованим виробником приладу. Перед вимірюванням зразки просушували за температури 573 К протягом 5 годин. Типовий розподіл розмірів пор показано на Рис. 6.26. Пористість (*e*) зразків ПС була виміряна за допомогою гравіметричного методу: вона становила приблизно 0,3.



Рис. 6.26. Типовий розподіл пор за діаметрами зразка ПС.

6.3.1 Експериментальна схема вимірювання газопроникності

Експериментальні ПС-модулі були створені в основному таким чином: один кінець трубки-мембрани ПС був прикріплений до суцільної (непористої) скляної (Pyrex) трубки епоксидною смолою, а інший кінець трубки ПС був запечатаний тією ж епоксидною смолою. Деякі модулі були виготовлені зварюванням скла в полум'ї газового пальника (Рис. 6.27).



Рис. 6.27. Фотографія модулів ПС для вимірювання газопропускання, виготовлених: верхній — за допомогою епоксидної смоли, середній — зварюванням. Знизу — трубка ПС.

Для вимірювання газопроникності ПС-модуль був розміщений всередині камери з нержавіючої сталі, оснащеної кварцовим вікном, і закріплений за допомогою фланцевого з'єднання. Схема експерименту показана на Рис. 6.28. Для експериментів при підвищеній температурі вимірювальну камеру розміщували всередині нагрівача з терморегулятором. Температуру вимірювали всередині ПС-модуля термопарою. Витрату газу на виході модуля вимірювали цифровим газовим витратоміром SEF-410, STEC Inc.



Рис. 6.28. Схема експерименту вимірювання газопроникності ПС.

6.3.2 Результати вимірювання газопроникності

Вимірювання газопроникності проводили з газами CO₂, N₂ та He, як правило, при надлишковому тиску 1 атм. Експериментальна процедура була наступною. Після того, як витрата газу через ПС-модуль стабілізувалась і була незмінною протягом щонайменше 30 хвилин, вмикали ксенонову лампу (WACOM, HX-500) і опромінювали ПС-модуль. Час початку опромінювання зазначений на подальших графіках як "0". Опромінення тривало зазвичай 5 хвилин, оскільки цього часу було достатньо для стабілізації потоку газу при опроміненні. Після цього лампу вимикали. Результати вимірювань представлені на Рис. 6.29. По осі ординат відкладено зміну витрати газу (ΔF) у порівнянні з початковим потоком газу в одиницях сст, 1 сст = 1 см³/хв. У цьому і наступних рисунках ми використовуємо зміну витрати газу (ΔF), а не витрату (F), оскільки F залежить від типу газу, тиску, площі поверхні мембрани та інших факторів, які ускладнюють порівняння даних в деяких випадках.



Рис. 6.29. Зміни витрати газів після ПС-модуля при опроміненні його ксеноновою лампою.

На Рис. 6.29 можна бачити суттєві зміни витрати CO₂ незабаром після початку і закінчення опромінення зразка ПС. Детально ситуація виглядає наступним чином.

• Фаза А (перед опроміненням): витрати для всіх газів стабільні.

• Фаза В (опромінення увімкнено): витрата CO₂ швидко зростає; витрата N₂ також збільшується, але її приріст приблизно в 5,5 разів нижчий, ніж для CO₂; витрата Не не змінюється в межах похибки експерименту.

• Фаза С (до закінчення опромінення): поступово витрата CO₂ стабілізується на нижчому рівні, ніж початковий; для N₂ — те ж саме, але зміни слабкіші; жодних змін витрати Не.

• Фаза D (опромінення вимикається): витрата CO₂ швидко зменшується; витрата N₂ також зменшується, але значно слабше, ніж для CO₂; змін витрати Не нема.

• Фаза Е: витрати всіх газів повертаються до початкових значень.

Потім ці цикли можуть повторюватися багато разів з майже тією самою реакцією на опромінення: на Рис. 6.30 показано шість таких циклів для CO₂.



Рис. 6.30. Періодичні зміни витрати СО₂ при опроміненні.

Наступний експеримент проводили при різних тисках дифузійного газу. Використовували газ CO₂ як більш чутливий до опромінення. Залежності зміни витрати газу з часом для CO₂ при тисках 0,2 атм, 0,4 атм, 1,0 атм і 1,4 атм показані на Рис. 6.31. Можна бачити, що приріст витрати в фазі В (ΔF_B) і "чисте" зменшення у фазі D (маємо на увазі зменшення витрати з рівня ΔF_C , $\Delta F_D - \Delta F_C$) практично не залежать від тиску вхідного газу. Але усталена витрата газу при опроміненні (фаза C) лінійно зменшується з тиском (див. вставку на Рис. 6.31, де показано залежність витрати газу в кінці фази C від тиску впускного газу).



Рис. 6.31. Кінетика змін витрати CO₂ при опроміненні (з 0-ї по 5-ту хв) для різних значень тиску газу на вході в ПС-модуль. На вставці показано графік залежності зміни витрати CO₂ в кінці фази C від тиску на вході.

Можна припустити, що причиною впливу опромінення на газопропускання є фототермічний ефект, тобто нагрівання мембрани ПС світлом. Для перевірки цього припущення було проведено вимірювання температури ПС-модуля при опроміненні за допомогою термопари. Результати показані на Рис. 6.32. Можна помітити, що зміни витрати CO₂ пропорційні похідній по часу від температури мембрани.



Рис. 6.32. Зміни витрати CO₂ (ліва шкала) і температури (права шкала) ПС-модуля при опроміненні.

Метою наступного експерименту було виявити залежність витрати в кінці фази C (тобто, усталеного значення) від температури мембрани. Був використаний CO₂ газ з тиском 1 атм на вході ПС-модуля. Результати показані на Рис. 6.33. Чітко виявлено нелінійне зниження витрати CO₂ при збільшенні температури ПСмодуля. Моделювання цієї кривої та інші оцінки пояснюються в наступних пунктах.



Рис. 6.33. Залежність витрати CO₂ від температури. Точки — експериментальні значення, лінія — результат моделювання.

6.3.3 Оцінка типу газопропускання крізь пористе скло

Легко з'ясувати, що довжина вільного пробігу таких молекул газу, як CO_2 , N_2 , Не за кімнатної температури й тиску 1 атм складає близько 50-100 нм, що набагато більше, ніж діаметр пор ПС в нашому експерименті (d = 3,5 нм). Тому в порах відбувається дифузія Кнудсена: кількість зіткнень між молекулами менша, ніж кількість зіткнень молекул зі стінками пор.

Поверхнева дифузія також є важливим транспортним механізмом дифузії молекул в нанопористому матеріалі. Для кращого розуміння дифузії газу через мембрану ПС доцільно порівнювати кількість молекул газу на поверхні пор з кількістю молекул в об'ємі пор:

$$\eta = \frac{N_s S_p}{N_v V_p} , \qquad (6.1)$$

де N_s , N_v - концентрації молекул на поверхні та в об'ємі, відповідно, S_p - площа поверхні пор, V_p - об'єм пор.

Концентрація молекул на поверхні визначається як $N_s = n\tau_s$, де $n = \frac{1}{4}N_v v$ - це кількість молекул, що стикаються з одиницею площі поверхні за секунду, $\tau_s = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}}$ - час адсорбції, Q - теплота адсорбції, τ_0 - період коливань поверхні на ділянці адсорбції (деБурівське значення $\tau_0 = 10^{-13}$ с), $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ - середня теплова швидкість, R = 8,31 Дж/моль/К - молярна газова стала, T - абсолютна температура, M - молярна маса.

З геометричних міркувань, для циліндричних пор можна знайти, що $\frac{S_p}{V_p} = \frac{4}{d}$. (Для сферичних пор це співвідношення дорівнює 6/d, але ми вважаємо, що пори в ПС, швидше за все, є циліндричними).

Нарешті, з (6.1) отримаємо

$$\eta = \frac{N_s S_p}{N_v V_p} = \frac{v\tau}{d} = \frac{\tau_0}{d} e^{\frac{Q}{RT}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} .$$
(6.2)

Результати оцінки η для деяких газів наведені в Табл. 6.1. Значення теплоти адсорбції Q взяті з [343]. Як видно з таблиці, кількість молекул на поверхні менша, ніж в об'ємі пор лише для Не і Н₂. Тому ми можемо вважати, що поверхнева дифузія переважає для всіх інших газів за таких умов. Навіть більше, з Табл. 6.1 можна виявити, що це добре корелює з експериментальними результатами, показаними на Рис. 6.29, де ΔF_B для CO₂ є приблизно в 5,5 разів більшим, ніж ΔF_B для N₂. Таким чином, ми можемо вважати, що нестаціонарна сорбція (десорбція при опроміненні та адсорбції після опромінення) молекул газу спричинює експериментально спостережуваний нестаціонарний газовий потік (витрату газу) під час та після опромінення. Табл. 6.1. Теплоти адсорбції Q і відношення η кількості дифузійних молекул на поверхні пор до кількості дифузійних молекул в об'ємі пор ПС при T = 300K, d = 3,5 нм.

	<i>Q</i> , кДж/моль	η
Не	0	~0
H ₂	6	0,6
O ₂	16	7.8
N ₂	17	12
CH ₄	20	55
CO ₂	22	74

6.3.4 Моделювання потоку газу через ПС мембрану

Врахувати всі фактори, що визначають потік газу крізь пори, складно. Є багато моделей, які враховують той чи інший з цих факторів. Скористаємось моделлю [343], оскільки вона розроблена спеціально для мембрани з пористого скла. Згідно з цією моделлю загальний потік F молекул газу через пористу мембрану з площею S і пористістю є визначається так:

$$F = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi MRT}} \cdot S \cdot \frac{4 \varepsilon d}{3 L K_L} \left(1 + \frac{3}{2} \left(\frac{\lambda_0}{d} \right)^2 \exp\left(\frac{(1 - \alpha)Q}{RT} \right) \right), \qquad (6.3)$$

де N_A - константа Авогадро, P - тиск вхідного газу, L - товщина мембрани, K_L - феноменологічний коефіцієнт, що враховує звивистість пор, λ_0 - середня довжина стрибка молекули по поверхні, α є константою, яка дорівнює $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{4}$, що відображає енергію активації α Q.

Використання (6.3) для моделювання залежності $F_C(T)$ є коректним, оскільки ця формула була отримана для стаціонарного режиму, яким дійсно є кінець фази С. Підгонка цієї моделі для опису експериментальних даних (Рис. 6.33) можлива з наступними параметрами: $K_L = 3,5$, $\lambda_0 = 0,25$ нм, $\alpha = 0,45$. Такі значення можна обґрунтувати наступним чином. λ_0 фактично показує відстань між

місцями адсорбції на поверхні кремнезему. Одна з моделей поверхні кремнезему [354] дає значення $\lambda_0 = 0,25$ нм для сильно гідроксильованого стану, що є звичайним для пористого скла без спеціальної термообробки в вакуумі [341*]. Комп'ютерне моделювання молекулярної дифузії на поверхні кремнезему [355] дає приблизно таке ж значення середнього стрибка молекули по поверхні. Значення звивистості пор K_L = 3,5 виглядає занадто високим, що може бути спричинено складною мережевою системою пор, зокрема, тупиковими порами. Параметр $\alpha = 0,45$ знаходиться в очікуваному діапазоні.

З формули (6.3) можна бачити, що стаціонарний газовий потік F є пропорційним вхідному тиску Р. Це узгоджується з експериментальними даними, показаними на вставці на Рис. 6.31.

Моделювання нестаціонарної дифузії також є можливим в рамках цієї моделі, але це вимагає розв'язання системи параболічних диференціальних рівнянь у нестаціонарному режимі [343]. Це виходить за рамки даної роботи. 3 запропонувати якісний аналіз. Проте можна наведеного више експериментального дослідження ми можемо припустити, що часова залежність потоку газу через мембрану ПС є пропорційною похідній температури по часу та вищезазначеному відношенню поверхні до об'єму η. Останнє припущення відображає нашу точку зору на явище фототермічної сорбції як зміну співвідношення п внаслідок десорбції / адсорбції молекул газу під час / без опромінення, відповідно. Подальші теоретичні та експериментальні дослідження можуть поглибити розуміння виявлених явищ.

Спостережуване явище фототермічної сорбції може знайти практичне застосування як новий спосіб газорозділення та хроматографії. Метод дешевий і екологічно чистий.

Отже, експериментально досліджено проникність газів CO₂, N₂ і Не крізь мембрану з пористого скла з діаметром пор 3,5 нм. Виявлено зміни потоку газу під час та після опромінення ксеноновою лампою. Спостережуване явище пояснюється фототермічною сорбцією. Була проведена теоретична оцінка

газопроникності. Експериментальні дані про індуковану газопроникність узгоджуються з теоретичними оцінками. Запропоновано новий спосіб для розділення газів за допомогою модуляції в часі температури мембрани. Запропонований спосіб температурної модуляції - це періодичний нагрів мембрани шляхом опромінення, але також можна застосувати інші методи нагрівання або охолодження.

6.4 Оптичний запис у мідно-кремнеземному нанокомпозиті

Дизайн нових носіїв для оптичного запису є важливим завданням сучасних досліджень фотоніки та матеріалів. Постійне збільшення необхідної місткості для зберігання інформації стимулює розробку нових матеріалів з більшою щільністю, швидкістю та надійністю запису, бажано перезаписуваних. Проте ці вимоги зазвичай суперечать одна одній.

Останнім часом нанокомпозитні матеріали [46*-49*] вважають перспективними для оптичного запису, оскільки вони забезпечують високу щільність запису та можливість запису інформації в об'ємі, а не лише на поверхні, що особливо важливо для голографічного запису. Нанокомпозитні матеріали відомі своєю високою нелінійністю та чутливістю до світла [356]. Але інші вимоги, такі як швидкість запису та довговічність, все ще складно задовольнити.

Нещодавно було запропоновано [357, 358] метал-діелектричні нанокомпозитні матеріали для оптичного запису. Процес запису залежить від зміни розміру і форми металевих наночастинок або перекристалізації матриці й, отже, є незворотним.

У цьому підрозділі ми демонструємо можливість оптичного запису та стирання в композиційному матеріалі, що складається з наночастинок міді в кремнеземій матриці [156*].

Нанокомпозитні зразки, що складаються зі сферичних наночастинок міді в чистій кремнеземній матриці (Cu@SiO₂), були підготовлені модифікованим золь-

гель методом [49*]. Висока оптична якість зразків та висока стійкість кремнезему дозволили експериментувати при високих інтенсивностях випромінювання лазера.

Фемтосекундна лазерна система (Coherent, США) складалась з осцилятора Mira-900F, що генерував лазерні імпульси довжиною хвилі 800 нм, і підсилювача Legend HE. Енергія вихідного імпульсу підсилювача становила 2,5 мДж при частоті повторення 1 кГц, тривалість імпульсу за оцінкою автокореляційної функції становила приблизно 130 фс. Друга гармоніка (400 нм) була згенерована в кристалі ВВО. Інтенсивність лазерного променя ослаблювали за необхідності нейтральними фільтрами. Промінь був зібраний на зразку довгофокусною лінзою. Спектри поглинання зразків до і після опромінення вимірювали спектрометром Acton SP2500i з детектором CCD Spec-10. Вимірювання проводили за кімнатної температури.

Було виявлено візуально (Рис. 6.34) і підтверджено спектрами поглинання (Рис. 6.35). шо при опроміненні нанокомпозиту $Cu@SiO_2$ лазерним випромінюванням другої гармоніки (400 нм) високої інтенсивності (близько 10¹² Вт/см²) виникає стійке фотозатемнення зразків. Спектр поглинання опромінених зразків (Рис. 6.35) показує збільшення оптичної густини (у порівнянні зі спектром поглинання перед опроміненням) у всьому оптичному діапазоні, але найбільше в довгохвильовій області спектру ($\lambda > 580$ нм). Можливим поясненням спостережуваного ефекту фотозатемнення є утворення F-центрів у кремнеземі поблизу наночастинок міді.

Ми також вивчили зміни в зразках за допомогою електронного мікроскопа JEM-100 CX2 (TEM). Отримані зображення (Рис. 6.36) не виявляють ніяких змін форми наночастинок міді або кремнеземної матриці після лазерного опромінення. Цей результат узгоджується з вищезазначеним припущенням про затемнення зразка через формування F-центрів.



Рис. 6.34. Зображення зразка Cu@SiO₂ перед записом (а), після запису випромінюванням другої гармоніки (b) та після стирання за допомогою основної довжини хвилі (c).



Рис. 6.35 Спектри екстинкції зразка Cu@SiO₂ у початкових умовах (а), після опромінення випромінюванням другої гармоніки (400 нм) з густиною потужності близько 10¹² Вт/см² (б) та після стирання фундаментальною довжиною хвилі (800 нм) (с).



Рис. 6.36. ТЕМ-зображення початкового (а), записаного (б) та стертого (с) зразків мідно-кремнеземного нанокомпозиту.

Важливо зазначити, що чистий кремнезем (без наночастинок Cu) не демонструє фотозатемнення при такій самій інтенсивності лазерного опромінення. Значні зміни показника заломлення прозорих оптичних матеріалів без наночастинок та постійне фотозатемнення спостерігались при значно вищих інтенсивностях порядку сотень Дж/см² [359]. Низький поріг фотозатемнення в наших експериментах можна пояснити локальним підсиленням поля в околі наночастинок металу завдяки збудженню поверхневих плазмонів [44*, 360*]. Можлива емісія електронів з наночастинок міді в кремнезем також може сприяти фотозатемненню. Зразки зі записаними зображеннями не виявляють помітних змін протягом 6 місяців зберігання за кімнатної температури.

Затемнені зразки Cu@SiO₂ можуть бути повернуті в початковий прозорий стан шляхом відпалу при 700°C або опроміненням інтенсивним лазерним випромінюванням основної довжини хвилі лазера (800 нм) (Рис. 6.34 с), яке нагріває наночастинки та навколишній кремнезем. Наші оцінки, основані на відомій залежності ширини плазмонного піка від температури [48*], показують, що необхідну температуру відпалу 700°C легко досягти за помірних інтенсивностей випромінювання 800 нм (Рис. 6.37).



Рис. 6.37. Підвищення температури, оцінене з півширини плазмонного піка у вимірюваннях збудження-зондування (pump-probe) за різних інтенсивностей імпульсу збудження 800 нм.

Спектр поглинання оптично стертого зразка (Рис. 6.35) демонструє зменшення оптичної густини та повернення майже до початкового стану. Той факт, що відновлення прозорості не є повним, можна пояснити певним "записом", що відбувається під дією опромінення фундаментальної довжини хвилі 800 нм. Ефективність запису 800 нм набагато нижча, ніж другою гармонікою, і тому "стирання" переважає. ТЕМ-дослідження стертого зразка (Рис. 6.36 с) підтверджує відсутність будь-яких помітних змін форми наночастинок і матриці. Це зрозуміло, оскільки F-центри є точковими дефектами й не проявляються в зображеннях ТЕМ.

Варто ще раз підкреслити, що наночастинки міді не змінюються в процесі запису або стирання. Вони виконують роль оптичних антен для створення інтенсивного електричного поля для запису та нагрівання для стирання. Ми також спостерігали подібні результати з композитами, що містять наночастинки срібла або золота. Ці благородні метали відомі як хороші плазмонні матеріали й можуть грати ту ж роль, що й наночастинки міді, та ще й краще. Але мідь дешевша і, тому, краща для практичних застосувань.

Спостережуваний ефект фотозатемнення при інтенсивному опроміненні другою гармонікою та відновлення прозорості при нагріванні фундаментальним випромінюванням може бути використаний для проектування нових носіїв для перезаписуваного оптичного збереження інформації.

Таким чином, оптичний запис з можливістю стирання був виконаний у нанокомпозиті Cu@SiO₂, використовуючи другу гармоніку випромінювання фемтосекундного титан-сапфірового лазера для запису та його основну довжину хвилі для стирання. Низький поріг ефекту фотозатемнення пояснено підсиленням локального поля, створеним плазмонами, поблизу наночастинок Cu та, можливо, електронною емісією з наночастинок у матрицю кремнезему. Оптичне стирання базується на локальному нагріві зразка лазерним опроміненням. Запропоновано проектування нових носіїв для перезаписуваного оптичного зберігання інформації на основі спостережуваних ефектів.

6.5 Рентгенівське поглинання наночастинок золота в кремнеземній оболонці

Металеві наночастинки є цікавими як для фундаментальної науки, так і для практичних застосувань завдяки їхнім унікальним оптичним та каталітичним властивостям [361-365]. Особливий інтерес золоті наночастинки (Au HЧ) викликали для біологічних досліджень завдяки їхній нетоксичності, можливостям перебудови оптичних властивостей і модифікації поверхні [366-371].

В підрозділі 6.1 описано оригінальний (нетиповий) метод виготовлення металевих, зокрема, золотих НЧ з використанням пористого кремнію (або кремнезему) як відновника. Типове приготування колоїдних Аи НЧ з малою дисперсією розмірів передбачає відновлення йонів Au³⁺ до металевого Au⁰ у водному середовищі, що містить цитрати, в результаті чого отримують колоїди Аи НЧ, стабілізовані цитратами [361-363]. Отримані колоїди, однак, мають низьку концентрацію Au HU і часто потребують подальшого збагачення для практичного застосування. Збагачення колоїдів при одночасному збереженні форми та властивостей Аи НЧ може бути досягнуте шляхом додаткової модифікації поверхні [371, 372]. Широко вживаною методикою є модифікація поверхні поверхнево-активними молекулами або макромолекулами, які діють як фізичний бар'єр проти інших частинок [372-374]. Кремнезем є хімічно інертним, біосумісним і високонепроникним матеріалом для модифікації поверхні [365-375], тому утворення кремнеземної оболонки на Аи НЧ може бути корисним способом стабілізації цих наночастинок. Кремнеземна оболонка підвищує колоїдну стійкість у воді й дозволяє контролювати відстань між ядрами Аи НЧ [372-374]. Це дозволяє одержати високо концентровані колоїди Аи НЧ в кремнеземних оболонках (Au@SiO₂ HЧ) для біологічних застосувань.

Для дослідження морфологічних і оптичних властивостей Au@SiO₂ HЧ використовували різні мікроскопічні та оптичні спектроскопічні методи [371, 372, 376-380], рентгенівську дифракцію [379] та фотоелектронну спектроскопію [380]. Проте публікацій про використання методів рентгенівського поглинання для дослідження Au@SiO₂ HЧ — мало [381, 382].

Золото коефіцієнт великий поглинання рентгенівського має випромінювання, тому воно може бути альтернативним матеріалом для використання в ролі рентгенівського контрастного агента. В даний час йодовмісні сполуки використовують як рентгеноконтрастні агенти в комп'ютерній томографії (КТ). Вони, однак, мають недолік — токсичність йоду. Au@SiO₂ НЧ є стабільними нетоксичними, водних середовищах, навіть дуже y y висококонцентрованому стані, і можуть бути придатними як рентгенівський контрастний агент в біологічних системах.

У цьому підрозділі описано створення $Au@SiO_2$ НЧ і дослідження їх трансмісійною електронною мікроскопією (ТЕМ), оптичною спектроскопією поглинання у видимій області та рентгенівською абсорбційною спектроскопією [310*, 311*]. Для вивчення можливості застосування висококонцентрованих колоїдів $Au@SiO_2$ НЧ як рентгенівського контрастного агента їхнє пропускання рентгенівських променів було порівняне з комерційно доступним контрастним агентом на основі йоду.

6.5.1 Приготування колоїдів золотих наночастинок в оболонці кремнезему

Тетрагідрат тетрахлороаурату водню (HAuCl₄·4H₂O), цитрат натрію (Na₃-Cit), тетраетил ортосилікат (TEOS), ізопропанол та етанол були придбані у Waco Pure Chemicals. 3-амінопропілтриметоксисилан (APS) постачався компанією Alfa-Aesar. Розчин силікату натрію (приблизно 27% SiO₂) та йонообмінна смола DOWEX 50WX4-400 були придбані в Sigma-Aldrich. Усі отримані хімікати були використані як є, без додаткової очистки. Для приготування всіх розчинів використовували дистильовану воду Milli-Q (>18,2 MOм·см).

Колоїди Au HЧ (діаметром близько 18 нм) отримували шляхом додавання попередньо нагрітого розчину 0,17 мМ Na₃-Cit до киплячого 0,50 мМ розчину HAuCl₄·4H₂O при перемішуванні [380-383]. Початкове утворення тонкої силіконової оболонки (близько 4 нм завтовшки) проводили шляхом додавання APS (0,25 мл 1 мМ водного розчину на 100 мл колоїду) та розчину силікату натрію

(4 мл 0.54 ваг.% водного розчину на 100 мл колоїду) при р $H \approx 10.5 \div 11$ (регулюється за допомогою йонообмінної смоли DOWEX 50WX4-400) до колоїдів Аu HЧ, з подальшим витримуванням отриманого розчину (pH ≈ 8,5) протягом трьох днів [365, 376, 380]. Метод Штобера був пристосований для подальшого нанесення кремнезему на вже сформовану тонку оболонку кремнезему [376, 384]. Товщину оболонки контролювали кількістю використаного TEOS: 1,80, 5,80, 12,80 та 23,80 мкл TEOS на 10 мл колоїду Au HЧ, приготованих з 0,50 мМ [Au³⁺] (27,7 пмоль Au HЧ в колоїді). Отримані колоїди Au@SiO₂ HЧ були очищені комбінацією центрифугування, видалення супернатанту (рідкої фази, яка залишається над осадом після центрифугування) та диспергування ("розчинення") осаду у воді. Концентровані колоїди готували, повторюючи такий процес очищення і поступово зменшуючи кількість води для повторної дисперсії на кожному наступному циклі чистки. Для вимірювань ТЕМ та спектроскопії оптичного поглинання промиті та концентровані колоїди розбавляли водою до концентрації, яка відповідає 0,5 мМ [Au³⁺] під час приготування Au HЧ. Для зручності, будемо використовувати концентрацію йонів металів на час приготування НЧ для позначення концентрації НЧ металів у колоїдах.

6.5.2 Характеризація колоїдів Au@SiO₂

ТЕМ дослідження проводили за допомогою мікроскопа JEOL JEM-2000. Оптичні спектри вимірювали за допомогою спектрофотометра Hitach U-2000. Спектри пропускання рентгенівського випромінювання вимірювали за допомогою спектрофотометра Rigaku MSXHF [382] при 20 кеВ.

Відновлення Au³⁺ цитратом продукує сферичні Au HЧ діаметром ~18 нм (Рис. 6.38а). Процес покриття оксидом кремнію створює відносно однорідні наноструктури золото-кремнезем типу ядро-оболонка, як видно на зображеннях ТЕМ на Рис. 6.38b-f. Кремнеземне покриття в силікатному розчині утворює сферичну оболонку кремнезему товщиною близько 4 нм на золотих НЧ (Рис. 6.38b). Екрануючи ван-дер-ваальсову взаємодію між Au HЧ, тонка кремнеземна

оболонка підвищує стабільність наночастинок щодо коагуляції в етанолі, розчиннику з низькою полярністю, що використовується для екстенсивного росту кремнеземної оболонки [376]. Як показано на знімках ТЕМ на Рис. 6.38с-f, додаткове осадження кремнезему методом Штобера призвело до наночастинок з товстішими кремнеземними оболонками. При $V_{TEOS}/n_{AuH4} = 0,065, 0,21, 0,46$ та 0,86 мкл/пмоль товщина оболонки складає близько 13, 16, 24 і 30 нм, відповідно.



Рис. 6.38. ТЕМ зображення стабілізованих цитратом (a) та покритих кремнеземом (b-f) Au HЧ. Кремнеземні оболонки, вирощені в основному силікатному розчині (b) та модифіковані методом Штобера при $V_{TEOS}/n_{AuHY} = 0,065$ (c), 0,21, (d), 0,46 (e), 0,86 (f) мкл/пмоль.
Спостереження відносно добре відокремлених сферичних наночастинок після процесу збагачення колоїдів дає підстави вважати, що оболонки кремнезему товщиною 4 нм і товстіші ефективно екранують ван-дер-ваальсову взаємодію між Au HЧ, достатньо для запобігання флокуляції (злипання) наночастинок. Іноді можна спостерігати наночастинки кремнезему без золота (Рис. 6.38е) як наслідок нуклеації залишкових силікатних іонів під час перенесення наночастинок золота з тонкою кремнеземною оболонкою в етанольний розчин для вирощування товстіших кремнеземних оболонок. Низька розчинність TEOS в етанолі викликає його швидку конденсацію як на Au HЧ з тонкою кремнеземною оболонкою, так і на ядрах кремнезему без золота, внаслідок чого відбувається ріст товстіших оболонок кремнезему на Au HЧ, а також утворюється невелика кількість наночастинок кремнезему, які не містять золота [376].

Спектри поглинання у видимому діапазоні демонстрували червоне зміщення смуги поверхневого плазмонного резонансу Au при покритті кремнеземом (Рис. 6.39) як наслідок збільшення локального значення показника заломлення середовища навколо Au HЧ [371-376]. Зміна положення піка смуги плазмонного резонансу з товщиною кремнезему (Рис. 6.40) добре відповідає результатам [376]. В тій роботі спостерігали червоний зсув положення максимуму поглинання Au HЧ діаметром 15 нм при збільшенні товщини оболонки кремнезему до 30 нм і виявили таку саму тенденцію в експериментальних та теоретично розрахованих положеннях піка.

При початковому вимірюванні рентгенівського поглинання сконцентрованих в 10 разів колоїдів НЧ Au@SiO₂ (що відповідає концентрації [Au³⁺] = 5 мМ при приготуванні Au HЧ) наночастинки з тоншим кремнеземним покриттям показали нижче пропускання (більше поглинання) у порівнянні з тими, які мають товщі оболонки. Відносне пропускання зразка, визначене тут як відношення інтенсивності сигналу після зразка до інтенсивності сигналу після води (I_{зразка}/I_{води}), становило 0,85-0,86 для оболонок товщиною 4 і 13 нм та 0,89-1,00 для оболонок товщиною 16-30 нм. Для отримання нижчого відносного пропускання колоїди Au

NP з оболонками 4 та 13 нм були додатково сконцентровані таким чином, щоб їх концентрація досягла 50 мМ (в одиницях [Au³⁺] при приготуванні Au HЧ). Було отримано спектри рентгенівського пропускання, а відносні пропускання з часом для цих зразків зображені на Рис. 6.41. Відносні пропускання складали приблизно 0,53 і 0,74 для Аи НЧ з оболонками 4 і 13 нм, відповідно. Ці значення кращі або, принаймні, порівнянні з отриманими в роботі [385] на колоїдах НЧ АдІ (діаметром 24 нм) з кремнеземними оболонками товщиною 15 нм (позначимо $AgI@SiO_2$ HЧ), альтернативним рентгенівським контрастним агентом. В тій роботі були зареєстровані відносні пропускання рентгенівського випромінювання (20 кеВ) колоїдами AgI@SiO₂ HЧ на рівні приблизно 0,7 та 0,6, коли концентрації Ag (в термінах [Ag⁺] при приготуванні Ag HЧ) становили 100 і 200 мМ, відповідно. Нижче або таке ж саме відносне пропускання колоїдів Au@SiO₂ НЧ при в 2-4 рази нижчій концентрації металу у порівнянні з концентрацією AgI@SiO2 HU пояснюється різницею коефіцієнтів поглинання рентгенівських променів цими металами: Аи має приблизно в 7 разів вищий коефіцієнт поглинання, ніж Ад при 20 кеВ.



Рис. 6.39. Спектри поглинання колоїдів Au HЧ, стабілізованих цитратом, та покритих кремнеземом. Концентрація Au (в одиницях [Au³⁺] під час підготовки Au HЧ) складала 0,50 мМ.



Рис. 6.40. Вплив товщини кремнеземного покриття на положення піка плазмонного резонансу Au HЧ (дані з Рис. 6.39).

У тих самих дослідженнях [385] було успішно отримано серію зображень методом комп'ютерної томографії (КТ), коли концентрація Ag у термінах [Ag⁺] при приготуванні Ад НЧ була 500 мМ або вища. Відносне пропускання зразків, використаних для отримання КТ-зображень, становило приблизно 0,44. Комерційний КТ агент (Iopamiron 300, Japan Schering Co., Ltd.) показав відносне пропускання приблизно 0,28 при 20 кеВ. Це означає, що для здійснення успішної КТ томографії необхідні концентрованіші колоїди Au@SiO₂ HЧ. З огляду на менше відносне пропускання Au@SiO₂ НЧ при меншій концентрації металу в порівнянні з AgI@SiO₂ HЧ, виглядає можливим приготування придатного для використання рентгенівського контрастного агента на основі Аи НЧ. З практичної точки зору, через нетоксичний характер Au, колоїди Au@SiO₂ НЧ є привабливішими, ніж $AgI(a)SiO_2$ ΗЧ В ролі контрастного агента для рентгенівських досліджень.



Рис. 6.41. Зміни відносного пропускання рентгенівських променів колоїдами $Au@SiO_2$ НЧ з часом. Товщина оболонок кремнезему = 4 (а) та 13 (б) нм. Діаметр Au HЧ = 18 нм. Концентрація Au в термінах [Au³⁺] під час виготовлення Au HЧ була 50 мМ. V = 2 кеB, I = 10 мА.

На Рис. 6.42 показано відносні пропускання рентгенівських променів 100 мМ колоїдних НЧ Au@SiO₂ і комерційного рентгеноконтрастного агента (Iopamiron 300). Середнє відносне пропускання колоїдних НЧ близьке до пропускання комерційного контрастного агента. На краю Au L_I колоїдні НЧ показують відносне пропускання ~0,237, що дуже близько до розрахункового значення 0,231, виходячи 3 коефіцієнта поглинання рентгенівського випромінювання золотом. Невеликі розбіжності можуть бути пов'язані головним чином зі втратою НЧ під час збагачення. Враховуючи дуже низьке відносне випромінювання, порівнянне пропускання рентгенівського 3 аналогічним показником комерційного контрастного агента, такі концентровані колоїдні НЧ Au@SiO₂ можуть бути придатними для застосування в якості рентгенівського контрастного агента.



Рис. 6.42. Відносні рентгенівські пропускання (а) концентрованого колоїду наночастинок Au @ SiO₂ ([Au] = 100 ммоль) та (б) комерційного рентгенівського контрастного агента (Іопамірон 300). Відносне пропускання = пропускання зразка / пропускання води.

чином, дуже стабільні, концентровані колоїди Аи НЧ були Таким приготовані шляхом утворення оболонок кремнезему на золотих НЧ з подальшим (концентруванням) розчинів. Ефективно запобігаючи збагаченням ван-дерваальсівській взаємодії між НЧ Ац, кремнеземні оболонки можуть мінімізувати коагуляцію наночастинок під час процесів промивання та збагачення. Процес збагачення мало впливає на морфологію НЧ Au@SiO₂ і спектри поглинання у видимій області цих колоїдів. НЧ Au@SiO₂ були добре розділені одна від одної й мали відносно однорідну сферичну форму після збагачення. Колоїди Au@SiO₂ HY демонстрували різкі піки поглинання поверхневих плазмонів золота, а положення їхніх піків зміщувалось в червоний бік спектра зі збільшенням товщини оболонки до 30 нм. Концентровані колоїди Au@SiO₂ НЧ сильно поглинають рентгенівське випромінювання. Ступінь рентгенівського поглинання колоїдами Au HY з тонкою (до 13 нм) кремнеземною оболонкою була вищою або, принаймні, порівнянною з

колоїдами AgI@SiO₂ HU (рентгенівським контрастним агентом) за аналогічних експериментальних умов. Зважаючи на: (1) попередню успішну томографію з використанням колоїдів AgI@SiO₂ HЧ; (2) нетоксичну природу Au; (3) більш сильне рентгенівське поглинання колоїдами Au@SiO₂ HЧ у порівнянні з тими, що (4) їхнє AgI@SiO₂ HY; містять відносне пропускання рентгенівського випромінювання (відносно води) порівнянне з комерційним контрастним агентом, колоїди $Au(a)SiO_2$ ΗЧ бути концентровані можуть перспективним для використання в якості рентгенівського контрастного агента.

Висновки розділу 6

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

Прозорий провідний пористий нанокомпозит був виготовлений шляхом осадження оксиду олова на внутрішній поверхні пор пористої скляної пластини за допомогою методу хімічного осадження пари. Пористий нанокомпозит практично зберігає свою велику питому площу поверхні та об'єм пор після осадження оксида олова. Прозору провідну плівку оксиду олова або оксиду індію-олова на зовнішню поверхню нанокомпозиту наносили, використовуючи також метод хімічного осадження пари, або піролітичне осадження спрею, або лазерну абляцію. Провідність між двома зовнішніми поверхнями такої нанокомпозитної пластини показана вперше. Площа поверхні отриманого пористого електропровідного скла приблизно в 10000 разів більша, ніж площа поверхні плоскої щільної прозорої провідної плівки. Отримані зразки є напівпрозорими через розсіювання світла. Очікується, що таке пористе електропровідне скло забезпечить величезне поле реакції для функціональних матеріалів, які використовують у фотоелектричних пристроях, що може підвищити їхню ефективність, зокрема, енергоефективність фотоелектричного перетворення.

Експериментально досліджено газопроникність CO₂, N₂ і Не крізь пористу скляну мембрану з діаметром пор 3,5 нм. Виявлено зміни потоку газу при опроміненні Хе-лампою. Спостережуване явище пояснюється фототермічною сорбцією. Була проведена теоретична чисельна оцінка газопроникності.

Експериментальні дані про індуковану газопроникність узгоджуються з теоретичною оцінкою. Запропоновано новий метод розділення газів шляхом модуляції в часі температури мембрани, зокрема, таку температурну модуляцію можна здійснювати періодичним нагріванням мембрани оптичним випромінюванням.

Запропоновано застосування ефекту підсилення локального поля при взаємодії світла з поверхневим плазмоном для оптичного запису. Міднокремнеземний нанокомпозит демонструє можливість оптичного запису та стирання при опроміненні, відповідно, другою гармонікою (400 нм) і фундаментальною довжиною хвилі (800 нм) фемтосекундного титан-сапфірового лазера.

Були приготовані наночастинки золота в кремнеземі та досліджені їхня морфологія та рентгенівське поглинання. Ці наночастинки типу "ядро-оболонка" дуже стійкі у водних середовищах і придатні для використання в якості рентгенівського контрастного агента в біологічних системах. Знімки, зроблені на трансмісійному електронному мікроскопі, підтвердили, що частинки є добре розділеними одна від одної, мають відносно однорідні форму й розмір у висококонцентрованих колоїдах. Положення піка поверхневого плазмонного резонансу золота зсувається в червоний бік спектра зі збільшенням товщини оболонки. Рентгенівське поглинання колоїдами наночастинок Au в кремнеземній оболонці є сильнішим, ніж рентгенівським контрастним агентом на основі наночастинок AgI за аналогічних експериментальних умов.

ВИСНОВКИ

- Запропоновано і використано пероксид цинку як прекурсор для отримання кластерів оксиду цинку, що дозволило виміряти мас-спектри кластерів (ZnO)_n до n ~200.
- 2. В мас-спектрах виявлено кластери підвищеної стабільності "магічні" кластери (ZnO)_n при n = 34, 60, 78, 168.
- Виявлено підвищення ефективності формування "магічних" кластерів ZnO і CdSe алкіламінами.
- 4. Запропоновано серію вкладених оболонок (ZnO)_n, n = 12m², m = 1, 2, 3, ..., яка не лише описує з атомарною точністю виявлені "магічні" кластери (при n = 60, 168) в мас-спектрах, а також передбачає склад та структуру нових, досі не виявлених "магічних" кластерів оксиду цинку при n = 360, 660 і більших. Такі оболонки класифіковано в позначеннях Голдберга і Конвея.
- 5. Квантово-хімічними обчисленнями виявлено зниження симетрії вкладенооболонкових кластерів ZnO, що пояснено ефектом Яна-Теллера.
- Обчислено розподіли міжатомних відстаней в кластерах (ZnO)_n, n = 12, 60, 168 різної структури й симетрії, які пояснюють стабільність кластерів.
- 7. Запропоновано й обґрунтовано квантово-хімічними обчисленнями модель зародкоутворення тетраподів ZnO.
- 8. Запропоновано й використано йод як пасиватор (terminator) "обірваних" зв'язків в кластерах Si та Ge.
- 9. В мас-спектрах продуктів лазерної абляції SiI₄ та GeI₄ виявлено серії кластерів Si_nI_m та Ge_nI_m різної структури (розмірності): ланцюжкові (1D), кільцеві (2D), об'ємні (3D). Встановлено, що перехід найстабільнішої структури від ланцюжків до кілець відбувається при п ≈ 7 для обох матеріалів; об'ємні структури переважають при n ≥ 16 для Si, але при n ≥ 9 для Ge. Квантово-хімічними обчисленнями виявлено структури

найстабільніших ізомерів кластерів. Виявлено кластери підвищеної стабільності Ge₉I₉⁺, Ge₁₀I₉⁺.

- 10.Спектри IЧ і КР, обчислені для кластерів Ge_nI_m, n = 2÷10, можна використати для ідентифікації кластерів в експериментах.
- 11.В аморфних плівках Si₇₀Ge₂₀Mn₁₀ виявлені субнанометрові кластери Ge кристалічної структури cF8 (структура алмазу). Результати вимірів електропровідності пояснені переходом Мотта при T<30K і стрибковим типом провідності за вищих температур в такій наносистемі. На кластери Ge вказує широка смуга IЧ поглинання ~960см⁻¹.
- 12.Розроблено новий метод синтезу малих наночастинок (кластерів) CdSe з дуже вузьким розподілом за розмірами у водному розчині з цистеїном в ролі поверхнево-активної речовини. 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.
- 13.Встановлено роль функціональних груп цистеїну у формуванні та стабілізації кластерів CdSe: група -SH координує йони Cd²⁺ на початковому етапі синтезу і разом з групою -NH₂ вкриває поверхню кластерів; група -OH забезпечує стабільність колоїдних розчинів.
- 14.Сукупністю експериментальних результатів (оптичні спектри поглинання, люмінесценції, КР, ІЧ, мас-спектри, дифрактограми, зображення АСМ і ТЕМ) доведено, що синтезовані нами наночастинки є описаними в літературі "магічними" кластерами (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄.
- 15.Нанопластинки CdSe атомарно точної товщини були виявлені в матриці октаноату кадмію за характерними двокомпонентними спектрами поглинання, що 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.

- 16.Пористий кремній використано 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.
- 17. Методом хімічного осадження пари виготовлено прозорий провідний пористий нанокомпозит SnO₂@SiO₂, перспективний для застосування в фотоелектрохімії й фотоелектричних пристроях.
- 18.Виявлено ефект фототермічної сорбції газів у пористому склі (розмір пор 3,5 нм), який проявляється в динамічній зміні газопропускання при зміні температури мембрани опроміненням. Показано, що причиною ефекту є зміна переважного механізму дифузії (поверхнева/об'ємна) зі зміною температури. Запропоновано використання ефекту для розділення сумішей газів періодичною зміною температури мембрани.
- 19. Ефект підсилення локального поля плазмонними НЧ використано для оптичного запису в склі з мідними наночастинками випромінюванням другої гармоніки та стирання основною довжиною хвилі фемтосекундного Ті:Sa лазера.
- 20.Виготовлено концентровані колоїди НЧ Au@SiO₂, придатні для застосування як контрастний агент для рентгенівських досліджень живих організмів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985, **318**, 162.
- 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. G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis. Mesostructured germanium with cubic pore symmetry. *Nature* 2006, **441**, 1122.
- D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richman, S. D. Korlann, S. H. Tolbert. Hexagonal nanoporous germanium through surfactant-driven self-assembly of Zintl clusters. *Nature* 2006, 441, 1126.
- G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis. High surface area mesoporous germanium from the oxidative self-polymerization of the deltahedral [Ge₉]⁴⁻ cluster: Electronic structure modulation with donor and acceptor molecules. *Adv. Mater.* 2008, 20, 546.
- G. Seifert, P. W. Fowler, D. Mitchell, D. Porezag, Th. Frauenheim. Boron-Nitrogen Analogues of the Fullerenes: Electronic and Structural Properties. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 268, 352.
- V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, G. S. Oleinik, A. V. Kurdyumov, T. S. Bartnitskaya, A. V. Pokropivny, A. G. Sisonyuk, D. M. Sheichenko. Boron nitride analogs of fullerenes (the fulborenes), nanotubes, and fullerites (the fulborenites). *J. Solid State Chem.* 2000, **154**, 214.
- F. Jensen, H. Toftlund. Structure and Stability of C₂₄ and B₁₂N₁₂ Isomers. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 201, 89.
- D. L. Strout. Structure and Stability of Boron Nitrides: Isomers of B₁₂N₁₂. J. Phys. Chem. A 2000, **104**, 3364.

- O. Stephan, Y. Bando, A. Loiseau, F. Willaime, N. Shramchenko, T. Tamiya, T. Sato. Formation of Small Single-Layer and Nested BN Cages Under Electron Irradiation of Nanotubes and Bulk Material. *Appl. Phys. A* 1998, 67, 107.
- 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.
- 13. S. Hamad, C. R. A. Catlow, E. Spano, J. M. Matxain, J. M. Ugalde. Structure and properties of ZnS nanoclusters. *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 2703.
- 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.
- 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.
- X. Wang, B. Wang, L. Tang, L. Sai, J. Zhao. What is atomic structures of (ZnO)₃₄ magic cluster? *Physics Letters A* 2010, **374**, 850.
- A. Burnin, J. J. BelBruno. Zn_nS_m⁺ cluster production by laser ablation. *Chem. Phys. Lett.* 2002, **362**, 341.
- V. R. Romanyuk, I. M. Dmitruk, Yu. A. Barnakov, R. V. Belosludov, A. Kasuya. Ultra-Stable Nanoparticles in A_{II}B_{VI} (A_{II} = Cd, Zn; B_{VI} = S, Se, Te) Compounds. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009, **9**, 2111.
- F. Banhart, P. M. Ajayan. Carbon Onions as Nanoscopic Pressure Cells for Diamond Formation. *Nature* 1996, **382**, 433.
- 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.

- M. Chen, T. P. Straatsma, Z. Fang, D. A. Dixon. Structural and Electronic Property Study of (ZnO)_n, n≤168: Transition from Zinc Oxide Molecular Clusters to Ultrasmall Nanoparticles. J. Phys. Chem. C 2016, **120**, 20400.
- 22. C. R. A. Catlow. Modelling and Predicting Crystal Structures. *Interdisciplinary Science Reviews* 2015, **40:3**, 294.
- *A. Dmytruk, I. Dmitruk, R. Belosludov. On the structure of about one nanometer clusters of A₂B₆ 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.
- *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.
- 25. *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.
- 26. A. A. Granovsky, FIREFLY version 8.0.0, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
- 27. http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/
- 28. https://orcaforum.cec.mpg.de/
- M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart. The Development and Use of Quantum-Mechanical Molecular-Models. 76. AM1 – a New General-Purpose Quantum-Mechanical Molecular-Model. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3902.
- W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople. Self–Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian–Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. J. Chem. Phys. 1972, 56, 2257.

- V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. J. Chem. Phys. 1998, 109, 1223.
- 32. C. C. J. Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951, **23**, 69.
- 33. A. D. Becke. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. J. Chem. Phys. 1993, **98**, 5648.
- 34. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* 1988, **37**, 785.
- 35. Chr. Møller, M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* 1934, **46**, 618.
- J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre. Self-consistent molecular orbital methods.
 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 939.
- K. D. Dobbs, W. J. Hehre. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds 5. Extended basis sets for first-row transition metals. *J. Comput. Chem.* 1987, 8, 861.
- P. C. Hariharan, J. A. Pople. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoret. Chim. Acta* 1973, 28, 213.
- M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.* 1984, 80, 3265.
- 40. https://bse.pnl.gov/bse/portal
- 41. http://ung.in.ua/ua/
- 42. http://www.nordugrid.org/monitor/loadmon.php
- 43. *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. 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.
- 45. *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.
- *O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk. Optical properties of sol-gel fabricated Ni/SiO₂ glass nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids* 2008, 69, 1615.
- 47. *O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk. Optical properties of sol–gel fabricated Mn/SiO₂ nanocomposites: Observation of surface plasmon resonance in Mn nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2008, **254**, 2736.
- 48. *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.
- 49. *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.
- Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 2005, **98**, 041301.
- 51. Z. L. Wang. Nanostructures of zinc oxide. Mater. Today 2004, 7, 26.
- L. Spanhel. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey J. Sol-Gel. Sci. Techn. 2006, 39, 7.
- 53. I. M. Kukreja, A. Rohlfing, P. Misra, F. Hillenkamp, K. Dreisewerd. Cluster formation in UV laser ablation plumes of ZnSe and ZnO studied by time-of-flight mass spectrometry. *Appl. Phys. A* 2004, **78**, 641.

- C. McLoughlin, P. Hough, J. Costello, J.-P. Mosnier. Particle diagnostics of a ZnO laser ablation plume for nanostructured material deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2008, 255, 5338.
- 55. *A. Dmytruk, I. Dmitruk, A. Kasuya. Zinc peroxide precursor for ZnO clusters. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2009, **40**, 265.
- *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.
- *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.
- 58. O. Sedo, M. Alberti, J. Janca, J. Havel. Laser desorption-ionization time of flight mass spectrometry of various carbon materials. *Carbon* 2006, **44**, 840.
- 59. ISOPRO (http://sites.google.com/site/isoproms/home)
- 60. J. A. Yergey. A general approach tocalculating isotopic distributions formass spectrometry. *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* 1983, **52**, 337.
- *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.
- 62. *A. Dmytruk, I. Dmitruk, Y. Shynkarenko, R. Belosludov, A. Kasuya. Zinc oxide nested shell magic clusters as tetrapod nuclei. *RSC Adv.* 2017, 7, 21933.
- 63. C. Caddeo, G. Malloci, F. De Angelis, L. Colombo, A. Mattoni. Optoelectronic Properties of (ZnO)₆₀ Isomers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 14293.
- 64. E. C. Behrman, R. K. Foehrweiser, J. R. Myers, B. F. French, M. E. Zandler. Possibility of stable spheroid molecules of ZnO. *Phys. Rev. A* 1994, **49**, R1543.

- J. M. Matxain, J. E. Fowler, J. M. Ugalde. Small clusters of II-VI materials: Zn_iO_i, i=1-9. *Phys. Rev. A* 2000, **62**, 053201.
- A. C. Reber, S. N. Khanna, J. S. Hunjan, M. R. Beltrán. Cobalt Doped Rings and Cages of ZnO Clusters: Motifs for Magnetic Cluster-assembled Materials. *Chem. Phys. Lett.* 2006, **428**, 376.
- B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang. Structural Growth Sequences and Electronic Properties of Zinc Oxide Clusters (ZnO)_n (n=2-18). J. Phys. Chem. C 2007, 111, 4956.
- *A. Dmytruk. On the Structure of Atomic Clusters: Selection of Calculation Methods to Match Mass Spectra. *Adv. Mater. Res.* 2015, **1117**, 26.
- S. Wu, N. Yuan, H. Xu, X. Wang, Z. A Schelly. Synthesis and bandgap oscillation of uncapped ZnO clusters by electroporation of vesicles. *Nanotechn.* 2006, 17, 4713.
- M. Zhao, Y. Xia, Z. Tan, X. Liu, L. Mei. Design and energetic characterization of ZnO clusters from first-principles calculations. *Phys. Lett. A* 2007, **372**, 39.
- B. Wang, X. Wang, G. Chen, S. Nagase, J. Zhao. Cage and tube structures of medium-sized zinc oxide clusters (ZnO)_n (n=24, 28, 36, and 48). *J. Chem. Phys.* 2008, **128**, 144710.
- A. A. Al-Sunaidi, A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, S. M. Woodley. Structures of Zinc Oxide Nanoclusters: As Found by Revolutionary Algorithm Techniques. *J. Phys. Chem. C* 2008, **112**, 18860.
- B. Wang, X. Wang, J. Zhao. Atomic Structure of the Magic (ZnO)₆₀ Cluster: First-Principles Prediction of a Sodalite Motif for ZnO Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* 2010, **114**, 5741.
- M. R. Farrow, J. Buckeridge, C. R. A. Catlow, A. J. Logsdail, D. O. Scanlon, A. A. Sokol, S. M. Woodley. From Stable ZnO and GaN Clusters to Novel Double Bubbles and Frameworks. *Inorganics* 2014, 2, 248.

- A. A. Sokol, M. R. Farrow, J. Buckeridge, A. J. Logsdail, C. R. A. Catlow, D. O. Scanlon, S. M. Woodley. Double Bubbles: a New Structural Motif for Enhanced Electron–Hole Separation in Solids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 21098.
- 76. M. R. Farrow, C. R. A. Catlow, A. A. Sokol, S. M. Woodley. Double Bubble Secondary Building Units Used as a Structural Motif for Enhanced Electron–Hole Separation in Solids. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016, 42, 147.
- 77. E. Spanó, S. Hamad, C. R. A. Catlow. ZnS Bubble Clusters with Onion-like Structures. *Chem. Commun.* 2004, 7, 864.
- 78. D. Ugarte. Curling and Closure of Graphitic Networks Under Electron-Beam Irradiation. *Nature* 1992, **359**, 707.
- K. G. McKay, H. Kroto, D. J. Wales. Simulated Transmission Electron Microscope Images and Characterization of Concentric Shell and Icospiral Graphitic Microparticles. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992, 88, 2815.
- S. A. Shevlin, Z. X. Guo, H. J. J. van Dam, P. Sherwood, C. R. A. Catlow, A. A. Sokol, S. M. Woodley. Structure, Optical Properties and Defects in Nitride (III–V) Nanoscale Cage Clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, **10**, 1944.
- *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.
- 82. *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.
- *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.
- M. Goldberg. A Class of Multi-Symmetric Polyhedra. *Tohoku Math. J.* 1937, 43, 104.

- 85. M. Yoshida, E. Osawa. Molecular Mechanics Calculations of Giant- and Hyperfullerenes with Eicosahedral Symmetry. *Fullerene Sci. Technol.* 1993, **1**, 55.
- D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita. Self-assembly of tetravalent Goldberg polyhedra from 144 small components. *Nature* 2016, 540, 563.
- P. W. Fowler, T. Heine, D. Mitchell, R. Schmidt, G. Seifert. Boron-nitrogen analogues of the fullerenes: The isolated-square rule. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996, **92**, 2197.
- 88. H. W. Kroto. The Stability of the Fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature* 1987, **329**, 529.
- S. Schein, J. M. Gayed. Fourth Class of Convex Equilateral Polyhedron with Polyhedral Symmetry Related to Fullerenes and Viruses. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2014, 111, 2920.
- J. H. Conway, H. Burgiel, C. Goodman-Strass. *The Symmetries of Things*; A. K. Peters, Eds.; CRC Press, Taylor and Francis: New York, 2008, p. 448.
- 91. A. Levskaya. polyHédronisme v0.2. http://levskaya.github.io/polyhedronisme/
- 92. A. Burnin, E. Sanville, J. J. BelBruno. Experimental and computational study of the Zn_nS_n and Zn_nS_n⁺ clusters. *J. Phys. Chem. A* 2005, **109**, 5026.
- J. M. Matxain, J. E. Fowler, J. M. Ugalde. Small clusters of II-VI materials: Zn_iS_i, i=1-9. *Phys. Rev. A* 2000, **61**, 053201.
- B. M. Bode, M. S. Gordon. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. J. Mol. Graphics Mod. 1998, 16, 133.
- 95. G. A. Andrienko. ChemCraft. http://www.chemcraftprog.com
- 96. *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.
- H. A. Jahn, E. Teller. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. *Proc. Roy. Soc. London A* 1937, 161, 220.

- 98. H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Phys. Rev. B* 1996, **53**, 11425.
- B. L. Caetano, C. V. Santilli, F. Meneau, V. Briois, S. H. Pulcinelli. In Situ and Simultaneous UV – vis/SAXS and UV – vis/XAFS Time-Resolved Monitoring of ZnO Quantum Dots Formation and Growth. J. Phys. Chem. C 2011, 115, 4404.
- 100.*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.
- 101.*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.
- 102.*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.
- 103. M. L. Fuller. Twinning in Zinc Oxide. J. Appl. Phys. 1944, 15, 164.
- 104. M. C. Newton, P. A. Warburton. ZnO Tetrapod Nanocrystals. *Mater. Today* 2007, 10, 50.
- 105.L. Lazzarini, G. Salviati, F. Fabbri, M. Zha, D. Calestani, A. Zappettini, T. Sekiguchi, B. Dierre. Unpredicted Nucleation of Extended Zinc Blende Phases in Wurtzite ZnO Nanotetrapod Arms. ACS Nano 2009, 3, 3158.
- 106.M. Fujii, H. Iwanaga, M. Ichihara, S. Takeuchi. Structure of Tetrapod-like ZnO Crystals. J. Cryst. Growth 1993, **128**, 1095.
- 107. Y. Dai, Y. Zhang, Z. L. Wang. The Octa-Twin Tetraleg ZnO Nanostructures. *Solid State Commun.* 2003, **126**, 629.

- 108.Z. Zhang, H. Yuan, Y. Gao, J. Wang, D. Liu, J. Shen, L. Liu, W. Zhou, S. Xie, X. Wang, X. Zhu, Y. Zhao, L. Sun. Large-Scale Synthesis and Optical Behaviors of ZnO Tetrapods. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 153116.
- 109.B.-B. Wang, J.-J. Xie, Q. Yuan, Y.-P. Zhao. Growth Mechanism and Joint Structure of ZnO Tetrapods. J. Phys. D: Appl. Phys. 2008, 41, 102005.
- 110. M. Shiojiri, C. Kaito. Structure and Growth of ZnO Smoke Particles Prepared by Gas Evaporation Technique. *J. Cryst. Growth* 1981, **52**, 173.
- 111. K. Nishio, T. Isshiki, M. Kitano, M. Shiojiri. Structure and Growth Mechanism of Tetrapod-like ZnO Particles. *Philos. Mag. A* 1997, **76**, 889.
- 112. Y. Ding, Z. L. Wang, T. Sun, J. Qiu. Zinc-Blende ZnO and Its Role in Nucleating Wurtzite Tetrapods and Twinned Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 153510.
- 113.C. Ronning, N. G. Shang, I. Gerhards, H. Hofsäss, M. Seibt. Nucleation Mechanism of the Seed of Tetrapod ZnO Nanostructures. J. Appl. Phys. 2005, 98, 034307.
- 114.*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.
- 115.*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.
- 116. *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.
- 117. L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, A. P. Alivisatos. Controlled Growth of Tetrapod-Branched Inorganic Nanocrystals. *Nat. Mater.* 2003, **2**, 382.

- 118. Y.-W. Jun, S.-M. Lee, N.-J. Kang, J. Cheon. Controlled Synthesis of Multi-Armed CdS Nanorod Architectures Using Monosurfactant System. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5150.
- 119. R. Wang, W. Liu. Synthesis and Characterization of ZnS Tetrapods and ZnO/ZnS Heterostructures. *Thin Solid Films* 2012, **522**, 40.
- 120.J. Hu, Y. Bando, D. Golberg. Sn-Catalyzed Thermal Evaporation Synthesis of Tetrapod-Branched ZnSe Nanorod Architectures. *Small* 2005, 1, 95.
- 121.R. Xie, U. Kolb, T. Basche. Design and Synthesis of Colloidal Nanocrystal Heterostructures with Tetrapod Morphology. *Small* 2006, **2**, 1454.
- 122. A. Van Dijken, E. A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink. The Kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 1715.
- 123.A. G. Vega-Poot, G. Rodriguez-Gattorno, O. E. Soberanis-Dominguez, R. T. Patino-Diaz, M. Espinosa-Pesqueira, G. Oskam. The Nucleation Kinetics of ZnO Nanoparticles from ZnCl₂ in Ethanol Solutions. *Nanoscale* 2010, 2, 2710.
- 124.K. Schouteden, Y.-J. Zeng, K. Lauwaet, C. P. Romero, B. Goris, S. Bals, G. van Tendeloo, P. Lievens, C. van Haesendonck. Band Structure Quantization in Nanometer Sized ZnO Clusters. *Nanoscale* 2013, 5, 3757.
- 125. Y. Ono, C. Y. Ng. A study of the unimolecular decomposition of the (C₂H₂)₃⁺ complex. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 4752.
- 126. H. Shinohara, H. Sato, N. Washida. Photoionization mass spectroscopic studies of ethylene and acetylene clusters: intracluster excess energy dissipation. J. Phys. Chem. 1990, 94, 6718.
- 127. J. A. Booze, T. Baer. The photoionization and dissociation dynamics of energy-selected acetylene dimers, trimers, and tetramers *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 186.
- 128. M. T. Coolbaugh, S. G. Whitney, G. Vaidyanathan, J. F. Garvey. Intracluster polymerization reactions within acetylene and methylacetylene clusters ions. *J Phys Chem.* 1992, **96**, 9139.
- 129. T. Y. Brooke, A. T. Tokunaga, H. A. Weaver, J. Crovisier, D. Bockele'e-Morvan, D. Crisp. Detection of acetylene in the infrared spectrum of comet Hyakutake. *Nature* 1996, 383, 606.

- 130. J. Cernicharo, A. M. Heras, A. G. G. M. Tielens, J. R. Pardo, F. Herpin, M. Gue'lin, L. B. F. M. Waters. A publishing partnership Infrared Space Observatory's Discovery of C₄H₂, C₆H₂, and Benzene in CRL 618. *The Astrophysical Journal Letters* 2001, **546**, L123.
- 131. P. M. Woods, T. J. Millar, A. A. Zijlstra, E. Herbst. The Synthesis of Benzene in the Protoplanetary Nebula CRL 618. *The Astrophysical Journal Letters* 2002, **574**, L167.
- 132. G. Winnewisser, C. Kramer. Spectroscopy between the stars. Space Sci. Rev. 1999, 90, 181.
- 133. P. Ehrenfreund, W. Irvine, L. Becker, J. Blank, J. R. Brucato, L. Colangeli, S. Derenne, D. Despois, A. Dutrey, H. Fraaije, A. Lazcano, T. Owen, F. Robert and an International Space Science Institute ISSI-Team. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *Rep. Prog. Phys.* 2002, **65**, 1427.
- 134. P. O. Momoh, S. A. Abrash, R. Mabrouki, M. S. El-Shall. Polymerization of ionized acetylene clusters into covalent bonded ions: evidence for the formation of benzene radical cation. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 12408.
- 135. J. Goubeau. Mehrfachbindungen in der anorganischen Chemie. Angew. Chem. 1957, 69, 77.
- 136. P. Jutzi. New Element-Carbon (p-p)π Bonds. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1975, 14, 232.
- A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe. A stable compound containing a silicon-silicon triple bond. *Science* 2004, **305**, 1755.
- 138. R. West. Japan Bats a Triple. Science 2004, 305, 1724.
- 139. F. Baletto, R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.* 2005, **77**, 371.
- 140. *A. Dmytruk, A. Kasuya, Y.-S. Park. Clusters of silicon and germanium subiodides. *Abstracts of NANOMAT2006*, June 21-23, 2006, Antalya, Turkey, p.226.
- 141. *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.
- 142. *A. Dmytruk, Y.-S. Park, A. Kasuya, H. Kikuchi, M. Takahashi, Y. Kawazoe, A. Watanabe. Silicon Subiodide Clusters. *J. Nanosci. Nanotech.* 2007, **7**, 3788.

- 143. *M. Takahashi, H. Kikuchi, Y. Kawazoe, A. Dmytruk, A. Kasuya, A. Watanabe. Laserinduced polymerization of SiI₄. *Chem. Phys. Lett.* 2007, **450**, 1.
- 144. 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.
- 145. S. Izumi, N. Hayafuji, K. Ito, K. Sato, M. Otsubo. Chemical beam epitaxial growth of Sidoped GaAs and InP by using silicon tetraiodide. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 3102.
- 146. L.V. McCarty. Electrical Properties of High-Purity Silicon Made from Silicon Tetraiodide. J. Electrochem. Soc. 1959, 106, 1036.
- 147. M. Kolonits, M. Hargittai. Molecular Structure of Silicon Tetraiodide. *Struct. Chem.* 1998, 9, 349.
- 148. L. O. Brockway, J. Y. Beach. The Electron Diffraction Investigation of the Molecular Structures of (1) Phosphorus Oxytrichloride, Oxydichlorofluoride, Oxychlorodifluoride, Oxytrifluoride, Fluorodichloride, Pentafluoride, and Trifluorodichloride, and of (2) Disilane, Trichlorosilane, and Hexachlorodisilane. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, **60**, 1836.
- 149. G. A. Rechtsteiner, O. Hampe, M. F. Jarrold. Synthesis and Temperature-Dependence of Hydrogen-Terminated Silicon Clusters. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 4188.
- 150. F. Neumann, H. Teramae, J. W. Downing, J. Michl. Gauche, Ortho, and Anti Conformations of Saturated A₄X₁₀ Chains: When Will All Six Conformers Exist? *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 573.
- 151. R. Zink, T. F. Magnera, J. Michl. The Transoid, Ortho and Gauche Conformers of n-Si₄Cl₁₀: Mid-IR and Raman Matrix-Isolation Spectra. *J. Phys. Chem. A* 2000, **104**, 3829.
- 152. U. Poschl, K. Hassler. Synthesis and Spectroscopy of Halogenated Cyclopentasilanes. *Organometallics* 1996, **15**, 3238.
- 153. M.J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 154. C. E. Check, T. O. Faust, J. M. Bailey, B. J. Wright, T. M. Gilbert, L. S. Sunderlin. Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for p-block elements *J. Phys. Chem. A* 2001, **105**, 8111.

- 155. J. B. Foresman, Æ. Frisch. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, second edn., Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996.
- 156. *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.
- 157. M. v. Allmen. Laser-Beam Interactions with Materials, Springer, Heidelberg, 1987.
- 158. J. F. Ready. Effects of High Power Laser Radiation, Academic Press, New York, 1971.
- 159. E. Hengge, G. Bauer. Cyclopentasilane, the First Unsubstituted Cyclic Silicon Hydride *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1973, **12**, 316.
- 160. E. Hengge, D. Kovar. Periodated Cyclosilanes. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1981, 20, 678.
- 161. C. Kratky, E. Hengge, H. Stuger, A. L. Rheingold. Structures of the perhalogenated cyclopentasilanes Si₅Br₁₀ and Si₅I₁₀ at normal and low temperatures. *Acta Cryst. C* 1985, 41, 824.
- 162. http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html
- J. M. Buriak. Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces. *Chem. Rev.* 2002, **102**, 1272.
- 164. T. P. Martin, H. Schaber. Mass spectra of Si, Ge, and Sn clusters. J. Chem. Phys. 1985 83, 855.
- 165. Y. Liu, Q.-L. Zhang, F. K. Tittel, R. F. Curl, R. E. Smalley. Photodetachment and photofragmentation studies of semiconductor cluster anions. *J. Chem. Phys.* 1986, **85**, 7434.
- 166. J. M. Hunter, J. L. Fye, M. F. Jarrold, J. E. Bower. Structural transitions in size-selected germanium cluster ions. *Phys. Rev. Lett.* 1994, **73**, 2063.
- 167. A. A. Shvartsburg, B. Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, M. F. Jarrold, K.-M. Ho. Structures of germanium clusters: where the growth patterns of silicon and germanium clusters diverge. *Phys. Rev. Lett.* 1999, **83**, 2167.
- 168. J. Wang, G. Wang, J. Zhao. Structure and electronic properties of Ge_n (n=2-25) clusters from density-functional theory. *Phys. Rev. B* 2001, 64, 205411.

- 169. S. Bals, S. Van Aert, C. P. Romero, K. Lauwaet, M. J. Van Bael, B. Schoeters, B. Partoens, E. Yucelen, P. Lievens, G. Van Tendeloo. Atomic scale dynamics of ultrasmall germanium clusters. *Nature Commun.* 2012, **3**, 897.
- 170. R. Hillel, J. Bouix, C. Bernard. Germanium-Iodine System, Thermodynamic Study assessment and complementary experiments. *Z. anorg. allg. Chem.* 1987, **552**, 221.
- 171. L. N. Zelenina, V. A. Titov, T. P. Chusova, Yu G Stenin, A. A. Titov. On the thermodynamic properties of germanium-iodide compounds. *J. Chem. Thermodyn.* 2003, **35**, 1601.
- 172. *A. Dmytruk. Atomic composition, structure, and vibrational spectra of germanium clusters terminated by iodine. *J. Cluster Sci.* 2015, **26**, 877.
- 173. *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.
- 174. S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler. Zintl ions, cage compounds, and intermetalloid clusters of group 14 and group 15 elements. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2011, 50, 3630.
- 175. P. A. Clayborne, H. Hakkinen. The electronic structure of Ge₉[Si(SiMe₃)₃]₃⁻: a superantiatom complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 9311.
- 176. AVOGADRO: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.0.3. http://avogadro.openmolecules.net/
- 177. W. Xu, Y. Zhao, Q. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III. The germanium clusters Ge_n (n = 1–6) and their anions: structures, thermochemistry and electron affinities. *Mol. Phys.* 2004, **102**, 579.
- 178. *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.
- 179. P. G. le Comber, J. Mort. (Eds.). Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors. Academic press, London 1973.

- 180. J. C. Phillips. Structure of Amorphous (Ge, Si)_{1-x}Y_x Alloys. *Phys. Rev. Lett.* 1979, 42, 1151.
- 181.J. C. C. Fan, C. H. Anderson, Jr. Transition temperatures and heats of crystallization of amorphous Ge, Si, and Ge_{1-x}Si_x alloys determined by scanning calorimetry. *J. Appl. Phys.* 1981, **52**, 4003.
- 182. Y. Waseda, K. Suzuki. Structure of molten silicon and germanium by X-ray diffraction. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 1975, **20**, 339.
- 183.A. Inoue. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. *Prog. Mater. Sci.* 1998, **43**, 365.
- 184. A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai, T. Masumoto. New Amorphous Alloys with Good Ductility in Al-Y-M and Al-La-M (M=Fe, Co, Ni or Cu) Systems. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988, 27, L280.
- 185. Y. He, S. J. Poon, G. J. Shiflet. Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminum. *Science* 1988, **241**, 1640.
- 186.A. Inoue, Y. Bizen, H. M. Kimura, T. Masumoto. Compositional range, thermal stability, hardness and electrical resistivity of amorphous alloys in Al-Si (or Ge)transition metal systems. *J. Mater. Sci.* 1988, 23, 3640.
- 187.A. Inoue, H. M. Kimura. Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminum-based system. J. Light Met. 2001, 1, 31.
- 188. W. Clement, R. H. Willens, P. Duwez. Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature* 1960, **187**, 869.
- 189. D. V. Louzguine, M. Saito, Y. Waseda, A. Inoue. Structural Study of Amorphous Ge₅₀Al₄₀Cr₁₀ Alloy. J. Phys. Soc. Japan 1999, 68, 2298.
- 190. A. L. Greer. Metallic glasses. Science 1995, 267, 1947.
- 191.W. L. Johnson. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. MRS Bull 1999, 24, 42.

- 192. D. V. Louzguine, A. Inoue. Multicomponent Si-based amorphous alloys produced by melt spinning and their crystallization behaviour. *Mater. Trans. JIM* 1997, 38, 1095.
- 193.D. V. Louzguine, A. Inoue. Influence of rare earth metals (RE) on formation range and structure of amorphous phase in Ge–Al–Cr–RE system. *Mater. Trans. JIM* 1999, **40**, 485.
- 194.A. Inoue. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (overview). *Mater. Trans. JIM* 1995, **36**, 866.
- 195.A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater.* 2000, **48**, 279.
- 196. D. V. Louzguine, L. V. Louzguina, A. Inoue. Factors influencing glass formation in rapidly solidified Si, Ge–Ni and Si, Ge–Ni–Nd alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 1556.
- 197.D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen. A singleelectron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. *Nature* 1997, 389, 699.
- 198.C. Chen, D. Cha, J.-Y. Lee, H.-J. Kim, F. Liu, S. Tong, K. L. Wang, J.-Y. Wang, T. P. Russell. Progress in Semiconductor Materials V–Novel Materials and Electronic and Optoelectronic Applications. Eds.: L. J. Olafsen, R. M. Biefeld, M. C. Wanke, and A. W. Saxler. *MRS Proceedings* 2005, **891**, EE06-01.
- 199.D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue. Nano-devitrification of glassy alloys. J. Nanosci. Nanotechnol. 2005, 5, 999.
- 200. D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, J. Electronic Mater. 2006, 35, 1986.
- 201.D. V. Louzguine, A. Inoue. Metal-semiconductor amorphous and nanoscale Gephase composites produced by rapid solidification and by devitrification of an amorphous matrix. *J. Mater. Sci.* 2000, **35**, 5537.
- 202.D. V. Louzguine, A. Inoue. Precipitalion of Nanogranular Ge Particles in Rapidly Solidified Al–Si–Fe–Cr–Ge Alloys. *Mater. Trans. JIM* 1998, **39**, 504.

- 203. D. V. Louzguine, A. Inoue. Precipitation of nanogranular Ge particles in rapidly solidified Ge-Al-TM-Si (TM-transition metals) alloys. *Scripta Mater.* 1998, 38, 1275.
- 204.D. V. Louzguine, A. Inoue. Microstructure and Properties of Melt-Spun Si–Al–Ge– Transition Metal Amorphous Alloys Containing Nanocrystalline Ge Particles. *Mater. Trans. JIM* 1998, **39**, 245.
- 205.P. Sharma, J. Waki, N. Kaushik, D. V. Louzguine, H. Kimura, A. Inoue. High coercivity characteristics of FePtB exchange-coupled nanocomposite thick film spring magnets produced by sputtering. *Acta Materialia* 2007, **55**, 4203.
- 206. P. Sharma, H. Kimura, A. Inoue, E. Arenholz, J.-H. Guo. Temperature and thickness driven spin-reorientation transition in amorphous Co-Fe-Ta-B thin films. *Phys. Rev. B* 2006, **73**, 052401.
- 207.P. Sharma, W. Zhang, K. Amiya, H. Kimura, A. Inoue. Nanoscale patterning of Zr-Al-Cu-Ni metallic glass thin films deposited by magnetron sputtering. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005, **5**, 416.
- 208.H. E. Swanson, E. Tatge. Standard X-ray diffraction patterns. J. Res. Nat. Bur. Stand. 1951, 46, 318.
- 209.E. Wachtel, E. T. Henig. System Manganese-Germanium. Z. Metallkunde 1969, 60, 243.
- 210.A. Takeuchi, A. Inoue. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Mater. Trans.* 2005, **46**, 2817.
- 211.M. Weizman, N. H. Nickel, I. Sieber, B. Yan. Amorphous and Nanocrystalline Silicon Science, and Technology—2005, *MRS Proceedings*, 2005, Eds.: Robert W. Collins, P. Craig Taylor, Michio Kondo, Reinhard Carius, and Rana Biswas, **862**, A2.5.
- 212. S. de Gironcoli, P. Giannozzi, S. Baroni. Structure and thermodynamics of Si_xGe_{1-x} alloys from ab initio Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. Lett.* 1991, **66**, 2116.

- 213.Y. Maeda. Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO₂ matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism. *Phys. Rev. B* 1995, **51**, 1658.
- 214. M. A. Paesler, S. C. Agarwal, S. J. Hudgens, H. Fritzsche. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors. Eds.: M. H. Brodsky, S. Kirkpatrick, and D. Weaire, *AIP Conf. Proc.* AIP, New York 1974, 20, 37.
- 215.U. Mizutani, K. Yoshino. Formation and low-temperature electronic properties of liquid-quenched Ag-Cu-X (X= Mg, Si, Sn and Sb) metallic glasses. J. Phys. F: Met. Phys. 1984, 14, 1179.
- 216.U. Mizutani, T. Matsuda. Electronic properties of Mg-based simple metallic glasses. J. Phys. F: Met. Phys. 1984, 14, 2995.
- 217.N. F. Mott. Metal-Insulator Transitions. Taylor and Francis Publ. Co., London 1974, p.21.
- 218.A. Möbius, H. Vinzelberg, C. Gladum, A. Heinrich, D. Elefant, J. Schumann, G. Zies. The metal-semiconductor transition in amorphous Si_{1-x}Cr_x films. II. Range of validity of the scaling behaviour of the conductivity, $\sigma(T,x)=\sigma(T/T_0(x))$, in the semiconducting region and determination of the minimum metallic conductivity from $\sigma(T,x)$ in the metallic region. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1985, **18**, 3337.
- 219.S. Bhattacharyya. Mechanism of high n-type conduction in nitrogen-doped nanocrystalline diamond. *Phys. Rev. B* 2004, **70**, 125412.
- 220.C. Michel, S. D. Baranovskii, P. J. Klar, P. Thomas, B. Goldlucke. Strong non-Arrhenius temperature dependence of the resistivity in the regime of traditional band transport. *Appl. Phys. Letts.* 2006, **89**, 112116.
- 221. R. Braunstein. Lattice vibration spectra of germanium-silicon alloys. *Phys. Rev.* 1963, **130**, 879.
- 222.C. M. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 8706.

- 223.Z. A. Peng, X. Peng. Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: nucleation and growth. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 3343.
- 224.Z. Zhelev, R. Bakalova, H. Ohba, R. Jose, Y. Imai, Y. Baba. Uncoated, broad fluorescent, and size-homogeneous CdSe quantum dots for bioanalyses. *Anal. Chem.* 2006, **78**, 321.
- 225.H.-J. Choi, J.-K. Yang, H.-H. Park. Effect of surface capping molecules on the electronic structure of CdSe nanocrystal film. *Thin Solid Films* 2006, **494**, 207.
- 226.D. E. Gomez, J. Embden, J. Jasieniak, T. A. Smith, P. Mulvaney. Blinking and surface chemistry of single CdSe nanocrystals. *Small* 2006, **2**, 204.
- 227.R. Jose, N. U. Zhanpeisov, H. Fukumura, Y. Baba, M. Ishikawa. Structure– property correlation of CdSe clusters using experimental results and first-principles DFT calculations. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 629.
- 228.S. Pradhan, S. Chen, S. Wang, J. Zou, S. M. Kauzlarich, A. Y. Louie. Photo-gated charge transfer of organized assemblies of CdSe quantum dots. *Langmuir* 2006, 22, 787.
- 229.M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, L. E. Brus. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 3046.
- 230.A. Kasuya, G. Milczarek, I. Dmitruk, Y. Barnakov, R. Czajka, O. Perales, X. Liu, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Ogawa, T. Arai, T. Hihara, K. Sumiyama. Size- and shape-controls and electronic functions of nanometer-scale semiconductors and oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2002, **202**, 291.
- 231.J. Aldana, Y. A. Wang, X. Peng. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 8844.
- 232.R. Hong, N. O. Fischer, A. Verma, C. M. Goodman, T. Emrick, V. M. Rotello. Control of protein structure and function through surface recognition by tailored nanoparticle scaffolds. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 739.

- 233.D. V. Talapin, A. L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller. Synthesis and surface modification of amino-stabilized CdSe, CdTe and InP nanocrystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2002, **202**, 145.
- 234. A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H. Weller. Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 3065.
- 235. Y. J. Yang, B. J. Xiang. Wet synthesis of nearly monodisperse CdSe nanoparticles at room temperature. *J. Crystal Growth* 2005, **284**, 453.
- 236.X. Zhou, Y. Kobayashi, N. Ohuchi, M. Takeda, A. Kasuya. Strong luminescing CdSe nanoparticles by surface modification with cadmium (II) hydrous oxide. Int. *J. Mod. Phys. B* 2005, **19**, 2835.
- 237.X. Zhou, Y. Kobayashi, V. Romanyuk, N. Ohuchi, M. Takeda, S. Tsunekawa, A. Kasuya. Preparation of silica encapsulated CdSe quantum dots in aqueous solution with the improved optical properties. *Appl. Surf. Sci.* 2005, **242**, 281.
- 238.*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.
- 239.*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.
- 240.*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.
- 241. V. Ptatschek, T. Schidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke,
 A. H. Foitzik, E. Langer. Quantized aggregation phenomena in II-VIsemiconductor colloids. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1998, **102**, 85.
- 242. W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.* 2003, **15**, 2854.

- 243.D. Pan, S. Jiang, L. An, B. Jiang. Controllable Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse CdS Nanocrystals by a Two-Phase Approach under Mild Conditions. *Adv. Mater.* 2004, **16**, 982.
- 244. R. Jose, Z. Zhelev, R. Bakalova, Y. Baba, M. Ishikawa. White-Light-Emitting CdSe Quantum Dots Synthesized at Room Temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**, 0131151.
- 245.C. Tuinenga, J. Jasinski, T. Iwamoto, V. Chikan. In Situ Observation of Heterogeneous Growth of CdSe Quantum Dots: Effect of Indium Doping on the Growth Kinetics. *ACS Nano* 2008, **2**, 1411.
- 246.N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang. Crystal Structure and Optical Properties of Cd₃₂S₁₄(SC₆H₅)₃₆·DMF₄, a Cluster with a 15 Angstrom CdS Core. *Science* 1993, **259**, 1426.
- 247.N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller. Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 7177.
- 248.J. Li, X. Hong, D. Li, K. Zhao, L. Wang, H. Wang, Z. Du, J. Li, Y. Bai, T. Li. Mixed Ligand System of Cysteine and Thioglycolic Acid Assisting in the Synthesis of Highly Luminescent Water-Soluble CdTe Nanorods. *Chem. Commun.* 2004, 15, 1740.
- 249. M. Gao, S. Kirstein, H. Mohwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller. Strongly Photoluminescent CdTe Nanocrystals by Proper Surface Modification. J. Phys. Chem. B 1998, 102, 8360.
- 250.H. Zhang, Z. Zhou, B. Yang, M. Gao. The Influence of Carboxyl Groups on the Photoluminescence of Mercaptocarboxylic Acid-Stabilized CdTe Nanoparticles. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 8.
- 251.A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmuller. Factors Governing the Quality of Aqueous CdTe Nanocrystals: Calculations and Experiment. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 19280.

- 252.F. Huanga, G. Chen. Preparation and Application of L-Cysteine-Modified CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals as a Novel Fluorescence Probe for Detection of Nucleic Acid. *Spectrochim. Acta, Part A* 2008, **70**, 318.
- 253.J.-N. Rebilly, P. W. Gardner, G. R. Darling, J. Bacsa, M. J. Rosseinsky. Chiral II-VI Semiconductor Nanostructure Superlattices Based on an Amino Acid Ligand. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 9390.
- 254. Y.-H. Zhang, H.-S. Zhang, M. Ma, H.-F. Guo, H. Wang. The Influence of Ligands on the Preparation and Optical Properties of Water-Soluble CdTe Quantum Dots. *Appl. Surf. Sci.* 2009, **255**, 4747.
- 255.Y.-S. Xia, C. Q. Zhu. Aqueous Synthesis of Luminescent Magic Sized CdSe Nanoclusters. *Mater. Lett.* 2008, **62**, 2103.
- 256.S. Kudera, M. Zanella, C. Giannini, A. Rizzo, Y. Li, G. Gigli, R. Cingolani, G. Ciccarella, W. Spahl, W. Parak, L. Manna. Sequential Growth of Magic-Size CdSe Nanocrystals. *Adv. Mater.* 2007, **19**, 548.
- 257.E. D. Mooz. In Practical Handbook of Biochemistry and Molecular Biology. Fasman, G. D., Ed.; CRC Press: New York, 1992, p.46.
- 258.E. Bottari, M. R. Festa. On the Behaviour of Cysteine as Ligand of Cadmium(II). *Talanta* 1997, **44**, 1705.
- 259.H. Zhang, Y. Liu, C. Wang, J. Zhang, H. Sun, M. Li, B. Yang. Directing the Growth of Semiconductor Nanocrystals in Aqueous Solution: Role of Electrostatics. *Chem. Phys. Chem.* 2008, **9**, 1309.
- 260.Z.-X. Cai, H. Yang, Y. Zhang, X.-P. Yan. Preparation, Characterization and Evaluation of Water-Soluble L-Cysteine-Capped-CdS Nanoparticles as Fluorescence Probe for Detection of Hg(II) in Aqueous Solution. *Anal. Chim. Acta* 2006, **559**, 234.
- 261.J. H. Lee, Y. A. Kim, K. Kim, Y. D. Huh, J. W. Hyun, H. S. Kim, S. J. Noh, C.-S. Hwang. Syntheses and Optical Properties of the Water-Dispersible ZnS:Mn Nanocrystals Surface Capped by L-Aminoacid Ligands: Arginine, Cysteine, Histidine, and Methionine. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007, 28, 1091.

- 262. P. P. Corbi, E. E. Castellano, F. Cagnin, A. Massabni. Crystal Structure and Infrared Analysis of a New Trinuclear Platinum(II) Complex with L -Cysteine. J. Chem. Cryst. 2007, 37, 91.
- 263.N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed.; Academic Press: San Diego, CA, 1990; pp. 318-319 and 339-344.
- 264.I. Turyan, D. Mandler. Electrochemical Study of the Cd(II)/Cd(Hg) System in 2ercaptoacetic Acid Solutions. *Electrochim. Acta* 1995, **40**, 1093.
- 265.I. G. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb. Cadmium Thiolates. Tetrahedral CdS₄ and Dodecahedral CdS₄O₄ Coordination in catena-Bis(carbethoxymethanethiolato)cadmium(II). *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1794.
- 266.J. Jasieniak, P. Mulvaney. From Cd-Rich to Se-Rich the Manipulation of CdSe Nanocrystal Surface Stoichiometry. J. Am. Chem. Soc. 2007, **129**, 2841.
- 267.V. N. Soloviev, A. Eichholfer, D. Fenske, U. Banin. Size-Dependent Optical Spectroscopy of a Homologous Series of CdSe Cluster Molecules. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 2354.
- 268.X. Peng. Mechanisms for the Shape-Control and Shape-Evolution of Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Adv. Mater.* 2003, **15**, 459.
- 269.N. Pradhan, H. Xu, X. Peng. Colloidal CdSe Quantum Wires by Oriented Attachment. *Nano Lett.* 2006, **6**, 720.
- 270.J. Ouyang, Md. B. Zaman, F. J. Yan, D. Johnston, G. Li, X. Wu, D. Leek, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. Yu. Multiple Families of Magic-Sized CdSe Nanocrystals with Strong Bandgap Photoluminescence via Noninjection One-Pot Syntheses. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 13805.
- 271.K. Yu, J. Ouyang, Md. B. Zaman, D. Johnston, F. J. Yan, G. Li, C. I. Ratcliffe, D. M. Leek, X. Wu, J. Stupak, Z. Jakubek, D. Whitfield. Single-Sized CdSe Nanocrystals with Bandgap Photoemission via a Noninjection One-Pot Approach. *J. Phys. Chem. C* 2009, **113**, 3390.
- 272.H. S. Chen, R. V. Kumar. Discontinuous Growth of Colloidal CdSe Nanocrystals in the Magic Structure. *J. Phys. Chem. C* 2009, **113**, 31.
- 273.F. S. Riehle, R. Bienert, R. Thomann, G. A. Urban, M. Kruger. Blue Luminescence and Superstructures from Magic Size Clusters of CdSe. *Nano Lett.* 2009, **9**, 514.
- 274. W. Sangthong, J. Limtrakul, F. Illas, S. T. Bromley. Persistence of Magic Cluster Stability in Ultra-Thin Semiconductor Nanorods. *Nanoscale* 2010, **2**, 72.
- 275.Z.-J. Jiang, D. F. Kelley. Role of Magic-Sized Clusters in the Synthesis of CdSe Nanorods. *ACS Nano* 2010, **4**, 1561.
- 276.M. Li, J. Ouyang, C. I. Ratcliffe, L. Pietri, X. Wu, D. M. Leek, I. Moudrakovski, Q. Lin, B. Yang, K. Yu. CdS Magic-Sized Nanocrystals Exhibiting Bright Band Gap Photoemission V ia Thermodynamically Driven Formation. ACS Nano 2009, 3, 3832.
- 277.Q. Yu, C.-Y. Liu. Study of Magic-Size-Cluster Mediated Formation of CdS Nanocrystals: Properties of the Magic-Size Clusters and Mechanism Implication. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 12766.
- 278.R. Wang, J. Ouyang, S. Nikolaus, L. Brestaz, Md. B. Zaman, X. Wu, D. Leek, C. I. Ratcliffe, K. Yu. Single-Sized Colloidal CdTe Nanocrystals with Strong Bandgap Photoluminescence. *Chem. Commun.* 2009, **8**, 962.
- 279.P. Dagtepe, V. Chikan, J. Jasinski, V. J. Leppert. Quantized Growth of CdTe Quantum Dots; Observation of Magic-Sized CdTe Quantum Dots. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 14977.
- 280.F. Jalilehvand, B. O. Leung, V. Mah. Cadmium(II) Complex Formation with Cysteine and Penicillamine. *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 5758.
- 281.X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5343.
- 282.L. Qu, W. W. Yu, X. Peng. In Situ Observation of the Nucleation and Growth of CdSe Nanocrystals. *Nano Lett.* 2004, 4, 465.

- 283.A. Puzder, A. J. Williamson, F. Gygi, G. Galli. Self-Healing of CdSe Nanocrystals: First-Principles Calculations. *Phys. Rev. Lett.* 2004, **92**, 2174011.
- 284.J. R. I. Lee, R. W. Meulenberg, K. M. Hanif, H. Mattoussi, J. E. Klepeis, L. J. Terminello, T. van Buuren. Experimental Observation of Quantum Confinement in the Conduction Band of CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* 2007, **98**, 1468031.
- 285.A. D. Dukes III, M. A. Schreuder, J. A. Sammons, J. R. McBride, N. J. Smith, S. J. Rosenthal. Pinned Emission from Ultrasmall Cadmium Selenide Nanocrystals. *J. Chem. Phys.* 2008, **129**, 1211021.
- 286.S. Sapra, D. D. Pramana Sarma. Simultaneous Control of Nanocrystal Size and Nanocrystal-Nanocrystal Separation in CdS Nanocrystal Assembly. J. Phys. 2005, 65, 565.
- 287.L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I. A. Kudriavtsev, A. I. Ekimov. Size Dependence of Acoustic and Optical Vibrational Modes of CdSe Nanocrystals in Glasses. J. Non-Cryst. Solids 1996, 197, 238.
- 288.Y.-N. Hwang, S.-H. Park, D. H. Kim. Size-Dependent Surface Phonon Mode of CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. B* 1999, **59**, 7285.
- 289.R. Rodriguez-Suairez, E. Menendez-Proupin, C. Trallero-Giner, M. Cardona. Multiphonon Resonant Raman Scattering in Nanocrystals. *Phys. Rev. B* 2000, 62, 11006.
- 290.E. P. Pokatilov, S. N. Klimin, V. M. Fomin, J. T. Devreese, F. W. Wise. Multiphonon Raman Scattering in Semiconductor Nanocrystals: Importance of Nonadiabatic Transitions. *Phys. Rev. B* 2002, **65**, 0753161.
- 291.C. Trallero-Giner. Optical Phonons and Resonant Raman Scattering in II-VI Spheroidal Quantum Dots. *Phys. Status Sol.* 2004, **241**, 572.
- 292.R. W. Meulenberg, T. Jennings, G. F. Strouse. Compressive and Tensile Stress in Colloidal CdSe Semiconductor Quantum Dots. *Phys. Rev. B* 2004, **70**, 2353111.
- 293.*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.

- 294.І. В. Блонський, М. С. Бродин, А. П. Шпак. Широкодіапазонний лазерний фемтосекундний комплекс і можливості його використання (огляд). УФЖ, 2006, **3**, 3.
- 295.D. J. Norris, M. G. Bawendi, L. E. Brus. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals (Quantum Dots). Chapter 9 in book: Ratner, Mark A., and Joshua Jortner. Molecular electronics. Eds. Joshua Jortner, and Mark A. Ratner. Oxford, UK: Blackwell Science 1997.
- 296.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.
- 297. J. Joo, J. S. Son, S. G. Kwon, J. H. Yu, T. Hyeon. Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 5632.
- 298. K. Yu, M. Z. Hu, R. Wang, M. L. Piolet, M. Frotey, Md. B. Zaman, X. Wu, D. M. Leek, Y. Tao, D. Wilkinson, C. Li. Thermodynamic Equilibrium-Driven Formation of Single-Sized Nanocrystals: Reaction Media Tuning CdSe Magic-Sized versus Regular Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* 2010, **114**, 3329.
- 299. Z. Li, X. Peng. Size/Shape-Controlled Synthesis of Colloidal CdSe Quantum Disks: Ligand and Temperature Effects. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 6578.
- 300.S. Ithurria, B. Dubertret. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 16504.
- 301.A. Lyashchova, D. Fedorenko, Yu. Garbovskiy, G. Klimusheva, T. Mirnaya, V. Asaula. Strong thermal optical nonlinearity caused by CdSe nanoparticles synthesised in smectic ionic liquid crystal. *Liq Cryst* 2013, 40, 1377.
- 302.T. A. Mirnaya, V. N. Asaula, S. V. Volkov, A. S. Tolochko, D. A. Melnik, G. V. Klimusheva. Synthesis and optical properties of liquid crystalline nanocomposites

of cadmium octanoate with CdS quantum dots. Фізика і хімія твердого тіла 2012, **13**, 131.

- 303.G. Klimusheva, I. Dmitruk, T. Mirnaya, A. Tololchko, S. Bugaychuk, A. Naumenko, D. Melnik, V. Asaula. Monodispersity and ordering of semiconductor quantum dots synthesized in ionic liquid crystalline phase of cadmium alkanoates. *Liq Cryst* 2013, 40, 980.
- 304. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Издание 4-е. М.: Наука, 1989. 768 с. («Теоретическая физика», том III).
- 305.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.
- 306.*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.
- 307. V. I. Sugakov, G. V. Vertsimakha. Localized exciton states with giant oscillator strength in quantum well in vicinity of metallic nanoparticle. *Phys. Rev. B* 2010, **81**, 235308.
- 308. І. В. Блонський, І. М. Дмитрук, М. Г. Зубрілін, В. М. Кадан, П. І. Коренюк, І. А. Павлов, В. О. Сальников. Часороздільні методи для фемтофотоніки наноструктур (огляд). *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* 2008, **6**, 45.
- 309.M. Faraday. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1857, **147**, 145.
- 310.*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.

- 311.*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.
- 312.*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.
- 313.*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.
- 314.*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.
- 315.I. Coulthard, T. K. Sham. Novel preparation of noble metal nanostructures utilizing porous silicon. *Solid State Communications* 1998, **105**, 751.
- 316.I. Coulthard, S. Degen, Y.-J. Zhu, T. K. Sham. Gold nanoclusters reductively deposited on porous silicon: Morphology and electronic structures. Canadian *Journal of Chemistry* 1998, **76**, 1707.
- 317.D. E. Savage, N. G. Lagally in: Reflection High Energy Electron Diffraction, edited byP. K. Larsen and P. J. Dobson, Plenum Press, New York, 1988, p. 475.
- 318.J. R. White. Annealing behaviour of thin evaporated gold films. *Thin Solid Films* 1974, **22**, 23.
- 319.M. E. Nordberg. Properties of Some Vycor-Brand Glasses. J. Am. Ceram. Soc. 1944, 27, 299.
- 320. A. J. G. Zarbin, M. D. Vargas, O. L. Alves. Thermal Decomposition of [M₃(CO)₁₂]

(M=Ru,Os) Physisorbed onto Porous Vycor Glass: a Route to a Glass/RuO₂ Nanocomposite. *J. Mater. Chem. 1999*, **9**, 519.

- 321. A. J. G. Zarbin, M. D. Paoli, O. L. Alves. Nanocomposites Glass/Conductive Polymers. *Synth. Met* 1999, **99**, 227.
- 322. S. Nakagaki, A. R. Ramos, F. L. Benedito, P. G. Peralta-Zamora, A. J. G. Zarbin. Immobilization of Iron Porphyrins into Porous Vycor Glass: Characterization and Study of Catalytic Activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002, 185, 203.
- 323. H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Harada, G. Stewart, M. A. Fox, M. Anpo. Photocatalytic Degradation of 1-Octanol on Anchored Titanium Oxide and on TiO₂ Powder Catalysts. J. Catal. 1996, **158**, 97.
- 324. S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda. Highly Porous TiO₂/Al₂O₃ Composite Nanostructures on Glass by Anodization and the Sol–gel Process: Fabrication and Photocatalytic Characteristics. *J. Mater. Chem.* 2003, 868, 866.
- 325.B. O'Regan, M. Gratzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991, **353**, 737.
- 326.C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shkjover, M. Gratzel. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, **80**, 3157.
- 327.*H. Lin, T. Jin, A. Dmytruk, T. Yazawa. Preparation of Translucent Conductive Porous Nanocomposite. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003, **86**, 1991.
- 328.H. Iida, N. Shiba, T. Mishuku, H. Karasawa, A. Ito, M. Yamanaka, Y. Hayashi. Efficiency of the a-Si:H solar cell and grain size of SnO₂ transparent conductive film. *IEEE Electron Device Letters*, 1983, EDL-4, 157.
- 329.T. Karasawa, Y. Miyata. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by dc reactive sputtering. *Thin Solid Film* 1993, 233, 135.
- 330.M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima. I. Yagi, K. Murakami. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by dc

reactive sputtering. J. Euro. Ceram. Soc. 2001, 21, 2099.

- 331.S. Kaneko, I. Yagi, K. Murakami, M. Okuya. Thermal decomposition of di-nbutyltin(IV) diacetate as a precursor for the spray pyrolysis deposition of oriented SnO2 thin films. *Solid State Ionics* 2001, 141-142, 463.
- 332.F. O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara. High quality indium tin oxide films by combined pulsed laser ablation and in-situ pulsed laser irradiation. *J. Mater. Sci. Lett.* 2000, **19**, 1719.
- 333.F. O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, K. Yamada, H. Matsui, M. Motoyama. Highly conducting indium tin oxide (ITO) thin films deposited by pulsed laser ablation. *Thin Solid Films* 1999, **350**, 79.
- 334.*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**, S672.
- 335. O. O. Akinwunmi, M. A. Eleruja, J. O. Olowolafe, G. A. Adegboyega, E. O. B. Ajayi. Preparation and characterization of MOCVD thin films of indium tin oxide. *Opt. Mater.* 1999, **13**, 255.
- 336. Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Seki, H. Funakubo. Highly-conducting indium-tinoxide transparent films fabricated by spray CVD using ethanol solution of indium (III) chloride and tin (II) chloride. *Thin Solid Films* 2002, **409**, 46.
- 337. C. Liu, T. Matsutani, N. Yamamoto, M. Kiuchi. High-quality indium tin oxide films prepared at room temperature by oxygen ion beam assisted deposition. *Europhys. Lett.* 2002, **59**, 606.
- 338. J. Dong, H. D. Gafney. Fabrication and patterning surface conductive porous glass. J. Non-Cryst. Solids 1996, 203, 329.
- 339. *H. Lin, T. Jin, A. Dmytruk, M. Saito, T. Yazawa. Preparation of a porous ITO electrode. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, **164**, 173.
- 340.H. Kimura, H. Watanabe, T. Ishihara, Y. Suzuki, K. Ito. DC Magnetron Sputtered ITO Films Applied with Indium Tin Oxide Targets. *Shinku*, 1987, **30**, 546.

- 341.*V. S. Ovechko, A. M. Dmytruk, O. V. Fursenko, T. P. Lepeshkina. Ellipsometry and spectroscopy of porous glass surfaces. *Vacuum* 2001, **61**, 123.
- 342. T. Yazawa. Glass Membrane for Gas Separation. *Membrane* 1995, 20, 183.
- 343. V. A. Klimenko, S. A. Mulenko, V. S. Ovechko. Theoretical and experimental study of an absorbable gas diffusion through a fine filter. *Technical Physics* 2000, **45**, 1335.
- 344.J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lu, V. Rudolph, Y. S. Lin. Novel molecular sieve silica (MSS) membranes: characterisation and permeation of single-step and two-step sol-gel membranes. *J. Membr. Sci.* 2002, **198**, 9.
- 345.A. Tuchlenski, P. Uchytil, A. Seidel-Morgenstern. An experimental study of combined gas phase and surface diffusion in porous glass. J. Membr. Sci. 1998, 140, 165.
- 346.R. Schnabel, W. Vaulont. High-pressure techniques with porous glass membranes. *Desalination* 1978, **24**, 249.
- 347.R. R. Brave. Inorganic Membranes: synthesis, characteristics, and applications. Chapman & Hall, One Penn Plaza, NY, 1991.
- 348.E. S. Seebauer, C. E. Allen. Estimating surface diffusion coefficients. *Progr. Surf. Sci.* 1995, **49**, 265.
- 349.*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.
- 350.*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.
- 351.*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.
- 352.*A. Dmytruk, T. Jin, H. Lin, T. Yazawa. Photothermal sorption of gases in porous glass. *Surface Review and Letters* 2003, **10**, 283.

- 353. T. Yazawa, H. Tanaka. Ceram. Trans., Book 31, Amer. Ceramic Society 1993 p.213.
- 354.В. Ф.Киселев, С.Н.Козлов, А.В.Зотеев. Основы физики твердого тела. М.: Изд-во Московского университета. Физический факультет МГУ, 1999, 284 стр.
- 355.J. M. Stallons, E. Iglesia. Simulations of the structure and properties of amorphous silica surfaces. *Chem. Eng. Sci.* 2001, **56**, 4205.
- 356.R. W. Boyd, R. J. Gehr, G. L. Fischer, J. E. Sipe. Nonlinear optical properties of nanocomposite materials. *Pure Appl. Opt.* 1996, **5**, 505.
- 357.A. Siozios, D. C. Koutsogeorgis, E. Lidorikis, G. P. Dimitrakopulos, T. Kehagias, H. Zoubos, P. Komninou, W. M. Cranton, C. Kosmidis, P. Patsalas. Optical encoding by plasmon-based patterning: hard and inorganic materials become photosensitive. *Nano Lett.* 2012, **12**, 259.
- 358.S. J. Henley, M. J. Beliatis, V. Stolojana, S. Ravi, P. Silva. Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass. *Nanoscale* 2013, **5**, 1054.
- 359. V. M. Kadan, I. V. Blonskyy, I. M. Dmytruk, P. I. Korenyuk, I. A. Pavlov, V. M. Puzikov, E. V. Kryvonosov, L. A. Lytvynov. Time-resolved imaging of ultrafast laser pulse interaction with transparent materials. Proc. SPIE 2007, 6726, 67260F-1.
- 360.*I. Dmitruk, I. Blonskiy, I. Pavlov, O. Yeshchenko, A. Alexeenko, A. Dmytruk, P. Korenyuk, V. Kadan. Surface plasmon as a probe of local field enhancement. *Plasmonics* 2009, 4, 115.
- 361.G. Frens. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nat. Phys. Sci.* 1973, **241**, 20.
- 362.D. G. Duff, A. Baiker, P. P. Edwards. A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation. *Langmuir* 1993, **9**, 2301.
- 363.K. C. Graber, K. J. Allison, B. E. Baker, R. M. Bright, K. R. Brown, R. G. Freeman, A. P. Fox, C. D. Keating, M. D. Musick, M. J. Natan. Two-dimensional arrays of colloidal gold particles: a flexible approach to macroscopic metal surfaces. *Langmuir* 1996, **12**, 2353.

- 364. Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodríguez-González, L. M. Liz-Marzán. Preparation and properties of silica-coated cobalt nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 2003, **107**, 7420.
- 365.B. Rodriguez-González, A. Sánchez-Iglesias, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán. AuAg bimetallic nanoparticles: formation, silica-coating and selective etching. *Faraday Discuss* 2004, **125**, 133.
- 366.C. M. Niemyer, W. Bürger, Jörg Peplies. Covalent DNA–streptavidin conjugates as building blocks for novel biometallic nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2265.
- 367.T. A. Taton, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger. Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes. *Science* 2000, **289**, 1757.
- 368.S.-J. Park, T. A. Taton, C. A. Mirkin. Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes. *Science* 2002, **295**, 1503.
- 369. Y. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin. Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection. *Science* 2002, **297**, 1536.
- 370.S. R. N. Pena, S. Raina, G. P. Goodrich, N. V. Fedoroff, C. D. Keating. Hybridization and enzymatic extension of Au nanoparticle-bound oligonucleotides. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 7314.
- 371.S. Liu, M. Han. Synthesis, functionalization, and bioconjugation of monodisperse,
 Silica-Coated gold nanoparticles: Robust bioprobes. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 961.
- 372. E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno, L. M. Liz-Marzán. Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique. *J. Colloid Interf. Sci.* 2003, 264, 385.
- 373.C. Chen, T. Takezako, K. Yamamoto, T. Serizawa, M. Akashi. Poly (Nvinylisobutyramide)-stabilized platinum nanoparticles: synthesis and temperatureresponsive behavior in aqueous solution. *Colloids Surf. A* 2000, **169**, 107.

- 374. Y. Kobayashi, K. Misawa, M. Takeda, M. Kobayashi, M. Satake, Y. Kawazoe, N. Ohuchi, A. Kasuya, M. Konno. Silica-coating of AgI semiconductor nanoparticles. *Colloids Surf. A* 2004, 251, 197.
- 375.T. Schiestel, H. Brunner, G. E. M. Tovar. Controlled surface functionalization of silica nanospheres by covalent conjugation reactions and preparation of high density streptavidin nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2004, **4**, 504.
- 376.L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney. Synthesis of nanosized gold- silica core- shell particles. *Langmuir* 1996, **12**, 4329.
- 377.F. Caruso, M. Spasova, V. Salgueiriòo-Maceria, L. M. Liz-Marzán. Multilayer Assemblies of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles on Decomposable Colloid Templates. *Adv. Mater.* 2001, **13**, 1090.
- 378.F. García-Santamaría, V. Salgueiriòo-Maceria, C. López, L. M. Liz-Marzán. Synthetic opals based on silica-coated gold nanoparticles. *Langmuir* 2002, 18, 4519.
- 379. Y. Yang, M. Hori, T. Hayakawa, M. Nogami. Self-assembled 3-dimensional arrays of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles for enhanced optical nonlinearities. *Surface Science* 2005, **579**, 215.
- 380.I. Tunc, S. Suzer, M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marzán. XPS Characterization of Au (Core)/SiO₂ (Shell) Nanoparticles. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 7597.
- 381.Z. Kónya, V. F. Puntes, I. Kiricsi, J. Zhu, J. W. Ager III, M. K. Ko, H. Frei, P. Alvisatos, G. Somorjai. Synthetic insertion of gold nanoparticles into mesoporous silica. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1242.
- 382.D. B. Akolekar, G. Foran, S. K. Bhargava. X-ray absorption spectroscopic studies on gold nanoparticles in mesoporous and microporous materials. *J. Synchrotron Rad.* 2004, **11**, 284.
- 383.I. Pastoriza-Santos, D. Gomez, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney. Optical properties of metal nanoparticle coated silica spheres: a simple effective medium approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 5056.

- 384. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interf. Sci.* 1968, **26**, 62.
- 385. K. Misawa. M. S. Thesis, Tohoku University, Sendai, Japan 2004.

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в міжнародних 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- A. Dmytruk, I. Dmitruk, A. Kasuya. Zinc peroxide precursor for ZnO clusters. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2009, 40, 265.
- 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.
- 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.
- O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk. Optical properties of sol-gel fabricated Ni/SiO₂ glass nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids* 2008, 69, 1615.
- O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk. Optical properties of sol–gel fabricated Mn/SiO₂ nanocomposites: Observation of surface plasmon resonance in Mn nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2008, 254, 2736.
- M. Takahashi, H. Kikuchi, Y. Kawazoe, A. Dmytruk, A. Kasuya, A. Watanabe. Laserinduced polymerization of SiI₄. *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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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**, S672.
- 25. H. Lin, T. Jin, A. Dmytruk, T. Yazawa. Preparation of Translucent Conductive Porous Nanocomposite. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003, **86**, 1991.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- A. Dmytruk, I. Dmitruk, R. Belosludov. On the structure of about one nanometer clusters of A₂B₆ 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.

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: structure–properties-technology" (NANSYS-2007), 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.