

УДК 544.171

**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ CdS,  
СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МАССИВОВ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ****Ю.В. Федосеева<sup>1,2</sup>, Т.А. Дуда<sup>3</sup>, А.Г. Куреня<sup>1</sup>, А.В. Гусельников<sup>1</sup>, К.С. Журавлев<sup>3</sup>,  
О.Ю. Вилков<sup>4</sup>, Л.Г. Булушева<sup>1,2</sup>, А.В. Окотруб<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия<sup>3</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Россия*Статья поступила 13 февраля 2017 г.*

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS) проведено исследование состава и электронного строения наночастиц сульфида кадмия (CdS), сформированных технологией Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) на чистых кремниевых подложках и поверхности массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ). Образцы отжигали в вакууме при 175 и 225 °С для удаления органической матрицы пленки ЛБ. Из анализа данных РФЭС установлено наличие слоя сульфатных групп на поверхности наночастиц CdS, сформированных на УНТ, и перенос электронной плотности с CdS на УНТ. Увеличение температуры отжига пленки ЛБ приводит к увеличению степени кристалличности и размера кристаллитов CdS и уменьшению интенсивности фотолюминесценции гибрида CdS—УНТ.

DOI: 10.15372/JSC20170504

**Ключевые слова:** наночастицы CdS, углеродные нанотрубки, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, электронное строение.

**ВВЕДЕНИЕ**

При изменении размера полупроводниковых наночастиц CdS их оптические свойства могут меняться в видимом диапазоне электромагнитного излучения вследствие эффекта размерного квантования [1]. Форма, степень кристалличности, состояние поверхности наночастиц, взаимодействие их с подложкой и между собой также оказывают влияние на их оптические свойства [2—6]. Использование в качестве подложки углеродных нанотрубок (УНТ), обладающих электропроводностью и высокой химической и механической стабильностью, позволяет получить новый гибридный материал CdS—УНТ с совершенно новыми оптическими и эксплуатационными свойствами [7—9]. В последнее десятилетие синтез и исследование гибридных материалов на основе нанокристаллов CdS и УНТ представляет значительный интерес в связи с их широким потенциалом для применения в опто- и наноэлектронике [10—12]. Разработано несколько способов получения таких гибридных материалов, среди которых осаждение наночастиц CdS из коллоидных растворов является наиболее распространенным [13—16].

Однако при таком способе синтеза распределение наночастиц CdS на поверхности УНТ сложно контролировать [12, 17].

Для получения наночастиц CdS может быть эффективно применена технология Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ). Метод ЛБ основан на послойном переносе мономолекулярных слоев амфифильных веществ с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку и дает возможность получать пленку контролируемой толщины. Такой способ используется для получения бегената кадмия, сульфидирование которого приводит к образованию кластеров CdS, равномерно распределенных в матрице бегеновой кислоты [18]. Методами электронной просвечивающей микроскопии и электронной дифракции было показано, что сформированные нанокристаллы CdS имеют гексагональную структуру [19]. Органический слой удаляется термодесорбцией в результате отжига в вакууме или в атмосфере аммиака [20]. Технология ЛБ может быть применена и для пористых подложек, в том числе массивов из УНТ, для синтеза слоистых и анизотропных гибридных материалов [21].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) наночастиц CdS, сформированных методом ЛБ, состоят из двух полос, которые связаны с рекомбинацией экситонов в частицах CdS и неравновесных носителей заряда [22]. Природа низкоэнергетической полосы ФЛ CdS отчасти обусловлена вкладом поверхностных состояний, и интенсивность данной полосы уменьшается после удаления матрицы пленки ЛБ [23]. Высоковакуумный отжиг при 200 °С приводит к подавлению ФЛ, связанной с излучением дефектов и границ, и увеличению интенсивности полосы, обусловленной рекомбинацией экситонов в нанокристаллах CdS [23, 24]. В работе [25] показано, что относительная интенсивность экситонной ФЛ возрастает с увеличением температуры пленки от 100 до 150 °С. Однако дальнейшее увеличение температуры отжига до 200, 250 и 300 °С приводит к сильному уменьшению интенсивности общей ФЛ и относительной интенсивности полосы, обусловленной рекомбинацией экситонов в наночастицах CdS.

В данной работе с целью установления влияния подложки и температуры вакуумного отжига на электронное состояние наночастиц CdS, сформированных методом ЛБ, проведено рентгеноспектральное исследование ряда образцов, полученных на кремниевой подложке и поверхности массива вертикально ориентированных УНТ и отожженных при 175 и 225 °С. Используются поверхностно-чувствительный метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и метод спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS), чувствительный к локальной атомной структуре вещества. Проведены измерения и анализ спектров ФЛ гибридных материалов CdS—УНТ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Массивы УНТ синтезировали в трубчатом реакторе методом химического осаждения из газовой фазы с использованием оборудования и по методике, описанной в работах [26, 27]. Рост УНТ осуществляли на подложках Si(100) размером 1×1 см в результате термического разложения паров 2 мас.% раствора ферроцена марки ХЧ в толуоле квалификации ОСЧ объемом 5 мл. Реакционную смесь нагревали до 200 °С и инжигировали в поток аргона (200 см<sup>3</sup>/мин), подаваемый в трубчатый реактор. Температура синтеза составляла 820 °С, время — 1 ч. Из-за разброса размеров частиц катализатора, формирующихся *in situ* при термоллизе ферроцена на поверхности кремниевой подложки, рост УНТ может происходить с разной скоростью, особенно на начальной стадии формирования массива. Это приводит к различной длине УНТ или их пучков, и нанотрубки, которые образовались ранее, выделяются над поверхностью массива, что создает неблагоприятные условия для осаждения пленки ЛБ. Поверхность массивов выравнивали путем выжигания электрическим разрядом выступающих нанотрубок. Для этого натянутую вольфрамовую проволоку диаметром 50 мкм под напряжением +500 В перемещали на расстояние ~200 мкм от поверхности массива со скоростью 500 мкм/мин. На кончиках нанотрубок, выступающих над поверхностью массива, формировались условия для автоэлектронной эмиссии электронов, и в результате микрозаряда эмитирующая нанотрубка сгорала.

Наночастицы CdS были сформированы с помощью технологии ЛБ. В качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллического кремния ориентации (100) и мас-

сивы УНТ. Кремний подвергали глубокой очистке. Пластины на 10 мин погружали в раствор перекиси водорода и концентрированной соляной кислоты в соотношении 1:20, промывали деионизованной водой, затем непосредственно перед нанесением бегената кадмия обрабатывали плавиковой кислотой для удаления окисла кремния. Подложки с УНТ выдерживали над парами гексаметилдисилазана квалификации ОСЧ для предотвращения смачивания и слипания трубок при контакте с водным раствором в процессе нанесения бегената кадмия. Для синтеза кластеров CdS использовали перекристаллизованную из толуола квалификации ОСЧ бегеновую кислоту производства Aldrich  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$  — 99 %, сероводород — 99,5 %, шестикратно перекристаллизованный в лабораторных условиях  $\text{CdCl}_2$  квалификации ХЧ и деионизованную воду с удельным сопротивлением 15 МОм/см, фильтруемую через мембраны Владипор 0,2 мкм. На поверхность кремниевых подложек и массивов УНТ наносили по 100 монослоев бегената кадмия. Для формирования монослоя бегеновую кислоту ( $10^{-4}$  М), растворенную в гексане квалификации ОСЧ, наносили на водный раствор бегената кадмия ( $3 \cdot 10^{-4}$  М) при pH = 5,8. Перенос монослоев осуществляли при поверхностном давлении 29 мН/м со скоростью 1,5 см/с и температуре 22 °С. Переход бегеновой кислоты в соль бегеновой кислоты  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}]_2\text{Cd}$  контролировали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Bruker-IFS-113v в диапазоне 400—5000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{cm}^{-1}$ . Образование кластеров CdS, распределенных в пленке бегеновой кислоты, происходило в результате реакции сульфидирования пленок бегената кадмия газообразным сероводородом при давлении пара 100 Торр, температуре 22 °С и времени обработки 3 ч по реакции  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}]_2\text{Cd} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH} + \text{CdS}$ . Окончание процесса синтеза контролировали методом ИК спектроскопии. Полученные образцы отжигали в вакууме при давлении  $10^{-3}$  Торр и температурах 175 и 225 °С для удаления органической матрицы. Далее образцы с наночастицами CdS на поверхности кремния и массива УНТ обозначены CdS—Si и CdS—УНТ соответственно.

Структура массивов УНТ исследована методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi S3400N и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 2010. РЭМ изображения наночастиц CdS на поверхности кремния получены с использованием микроскопа JEOL JSM-6700 F. Спектры РФЭС и NEXAFS измеряли на станции синхротронного излучения BESSYII (Берлин) с использованием оборудования Российско-Германского канала. Во время измерений давление в аналитической камере составляло  $\sim 10^{-7}$  Па. Регистрацию спектров РФЭС осуществляли с использованием полусферического анализатора VG CLAM-4 при энергии монохроматического излучения 830 эВ. Аппроксимацию внутренних линий осуществляли с использованием смешанной модели Лоренца-Гаусса в программе CasaXPS. NEXAFS CdM- и C1L-спектры измеряли в диапазоне энергий 405—425 и 160—180 эВ с использованием метода регистрации полного квантового выхода электронов при фотоэффекте. Степень монохроматичности падающего излучения составляла  $\sim 0,1$  эВ.

Измерения спектров ФЛ проводили в геометрии на отражение при комнатной температуре. Возбуждение стационарной ФЛ образцов осуществляли He—Cd лазером с длиной волны 325 нм и средней плотностью возбуждения около 0,5 Вт/см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а представлено РЭМ изображение бокового скола исходного массива, состоящего из УНТ, перпендикулярно ориентированных к поверхности кремниевой подложки. Толщина массива составляет 450 нм. На поверхности массива наблюдаются неоднородности, связанные с разным ростом УНТ на начальных стадиях синтеза. Выжигание выступающих нанотрубок электрическим разрядом привело к выравниванию поверхности массива (см. рис. 1, б). ПЭМ исследование показало, что массив состоит из индивидуальных многослойных УНТ со средним диаметром 40 нм и количеством слоев 10—20 (см. рис. 1, в).

РЭМ изображение наночастиц CdS после отжига в вакууме при 175 °С матрицы пленки ЛБ, нанесенной на поверхность Si, представлено на рис. 2. В результате используемой техноло-

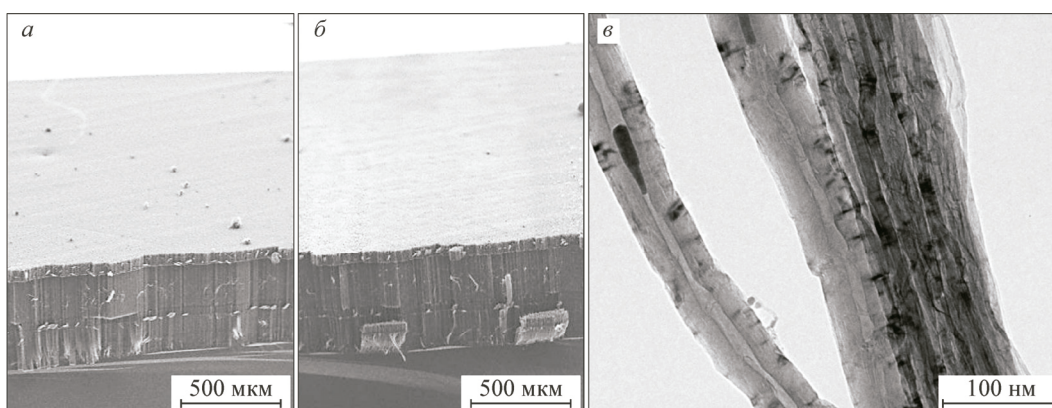


Рис. 1. РЭМ изображения массивов УНТ: исходного (а) и с выровненной поверхностью (б); ПЭМ изображение УНТ (в)

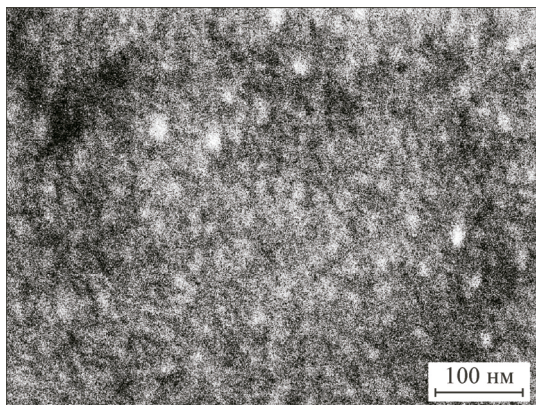
Содержание (ат.%) элементов в образцах CdS—УНТ и CdS—Si после отжига при 175 и 225 °С

Элемент	Содержание, ат. %				
	CdS—Si (175 °С)	CdS—УНТ (175 °С)	CdS—Si (225 °С)	CdS—УНТ (225 °С)	УНТ
C	66	80	80	75	97
O	16	14	12	17	3
Cd	9	2	3	3	—
S	9	5	5	6	—

гии ЛБ с последующей термической десорбцией бегеновой кислоты на поверхности кремния образуется плотное и однородное покрытие из CdS со средним размером зерен ~10 нм.

Сравнительное исследование химического состояния поверхности наночастиц CdS, сформированных на кремниевых подложках и массивах УНТ, проведено методом РФЭС. Обзорные спектры образцов CdS—Si и CdS—УНТ, отожженных при 175 и 225 °С, выявили наличие углерода, кадмия, серы и кислорода. Оцененные из спектров концентрации химических элементов представлены в таблице. Наличие углерода и кислорода в образцах CdS—Si и увеличение концентрации кислорода в образцах CdS—УНТ по сравнению с немодифицированными УНТ свидетельствует о неполном удалении продуктов термического разложения бегеновой кислоты в результате термической десорбции и, вероятно, образовании термостойкого полимера.

Более детальную информацию о химических состояниях элементов в образцах получили из анализа РФЭС Cd3d-, S2p- и C1s-линий. Спектры Cd3d и S2p образцов CdS—Si и CdS—УНТ



после отжига при 175 °С представлены на рис. 3. Спектр Cd3d образца CdS—Si содержит два максимума при 405,4 и 412,2 эВ с шириной на полувысоте 1,1 эВ (см. рис. 3, а), которые соответствуют спин-орбитальному расщеплению 3d-уровня. Их энергия хорошо согласуется со стандартными значениями энергий для линий 3d<sub>5/2</sub> и 3d<sub>3/2</sub> в спектре кристаллического CdS 405,3 и 412,0 эВ [28]. Осаждение наночастиц CdS на поверхность массива

Рис. 2. РЭМ изображения наночастиц CdS на Si подложке после отжига при 175 °С

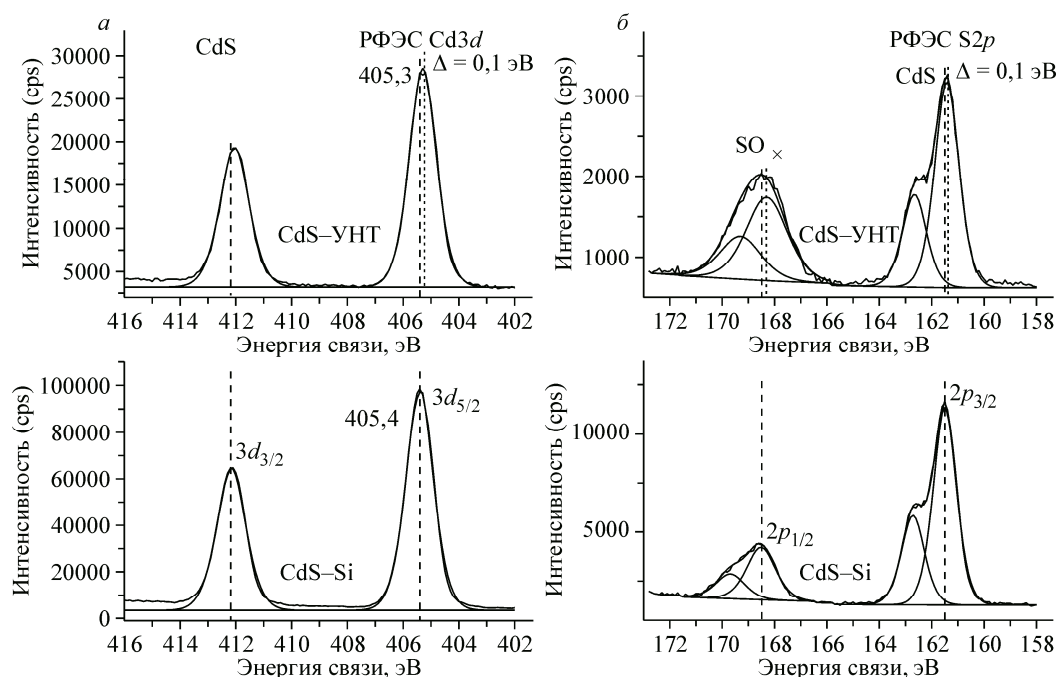


Рис. 3. РФЭС Cd3d- (а) и S2p-линии (б) образцов CdS—УНТ и CdS—Si после отжига при 175 °С

УНТ привело к сдвигу линий Cd3d в сторону меньших энергий на 0,1 эВ, однако их ширина не изменилась. РФЭС S2p-спектр образца CdS на кремниевой подложке был разложен на четыре компонента, которые соответствуют двум химическим состояниям серы и спин-орбитальному расщеплению 2p-уровня (см. рис. 3, б). Энергия компоненты 2p<sub>3/2</sub> при 161,5 эВ соответствует атомам серы в составе CdS. Высокоэнергетические максимумы относятся к атомам серы, связанным с кислородом в составе SO<sub>4</sub>-групп (2p<sub>3/2</sub> = 168,5 эВ) [28]. Появление сульфатных групп, вероятнее всего, связано с окислением поверхности наночастиц CdS кислородом воздуха в результате отжига или хранения [29]. Так как концентрация окисленной серы в образцах CdS—УНТ выше, чем в образцах CdS—Si, можно предположить, что причиной окисления являются сорбированные из воздуха молекулы кислорода или воды.

Следует отметить, что в наночастицах CdS, сформированных в коллоидных растворах, в РФЭС S2p-спектрах практически всегда присутствуют компоненты при 162—164 эВ, которые связывают с взаимодействием атомов серы с фрагментами растворителя или реагентов (S—C), а также относят к полисульфидным состояниям атомов серы (S—S), локализованным на поверхности частицы CdS [30, 31]. Однако в спектрах наночастиц CdS, сформированных в пленке ЛБ, поверхностные полисульфидные состояния серы отсутствуют. Возможно, это связано с тем, что матрица бегеновой кислоты ограничивает сульфидирование поверхности наночастиц. Все компоненты S2p-спектра образца CdS—УНТ сдвигаются на 0,1 эВ в сторону меньших энергий связи относительно компонент в спектре образца CdS—Si, при этом их ширина не меняется. Мы полагаем, что наблюдаемый сдвиг связан с тем, что локализованные на поверхности УНТ частицы CdS положительно заряжены из-за частичного переноса электронной плотности на УНТ. Ранее при исследовании оптических свойств гибридных структур из CdS и УНТ экспериментально было определено, что CdS наночастицы являются акцепторами, а УНТ—донорами электронов [10, 21].

Значительных отличий в форме РФЭС спектров Cd3d и S2p образцов CdS—Si, полученных при температурах отжига 175 и 225 °С, обнаружено не было. Единственное отличие, наблюдаемое в S2p-спектре образца CdS—УНТ, полученного при 225 °С, связано с увеличением концентрации сульфатной серы до 50 % от площади спектра против 40 % в спектре образца CdS—УНТ, отожженного при 175 °С. Таким образом, увеличение температуры отжига образцов не при-

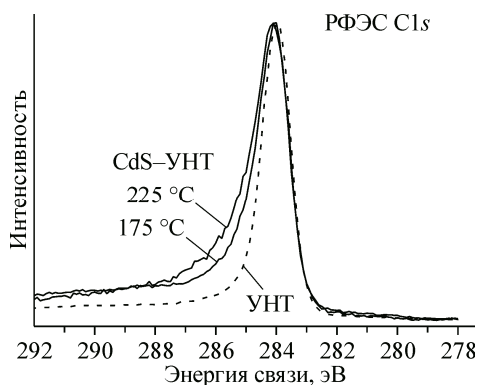


Рис. 4. РФЭС C1s-линии исходных УНТ и образцов CdS—УНТ после отжига при 175 и 225 °C

вело к существенному изменению химического состояния атомов кадмия и серы на поверхности частиц CdS.

РФЭ C1s-спектр исходных УНТ представлен одной линией с максимумом при 284,2 эВ (рис. 4). Формирование наночастиц CdS на поверхности массивов УНТ привело к уширению линии в высокоэнергетической области спектра, что может быть связано как с вкладом углеродных продуктов термического разложения бегеновой кислоты, так и с частичным окислением поверхности

УНТ (см. рис. 4). Увеличение температуры отжига образца заметно изменяет электронное состояние атомов углерода поверхности УНТ. Сдвиг высокоинтенсивного максимума C1s-спектра в высокоэнергетическую область спектра на 0,1 эВ подтверждает предположение о переносе электронной плотности с CdS на УНТ. Таким образом, в результате синтеза CdS с помощью вышеописанной технологии ЛБ были получены наночастицы с сульфатной серой на поверхности и отсутствием полисульфидной составляющей.

NEXAFS CdM-спектры наночастиц CdS, сформированных на поверхности массива УНТ при двух температурах отжига 175 и 225 °C, сравниваются на рис. 5, а. Спектры имеют характерные для объемного CdS особенности [32]. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению Cd3d-линии на 6,7 эВ, поэтому особенности в спектре CdM соответствуют электронным переходам с уровней Cd3d<sub>5/2</sub> и 3d<sub>3/2</sub> на уровни 4f и 5p в зоне проводимости CdS. В спектре объемного кристалла наблюдаются узкие особенности, которые уширяются и частично перестают разрешаться при уменьшении размера частиц до 3 нм [32]. Из анализа формы CdM-спектров образцов можно установить, что в обоих образцах образовались частицы CdS с хорошо упорядоченной кристаллической решеткой и достаточно большого размера. Ранее было показано, что из 10 монослоев бегената кадмия при температуре отжига 200 °C на углеродной поверхности образуются наночастицы CdS размером ~3,5 нм [33]. Увеличение количества слоев в пленке ЛБ приводит к увеличению размера частиц CdS в процессе сульфидирования [34]. В нашем случае из 100 монослоев бегената кадмия сформировались наночастицы CdS, которые по данным РЭМ-анализа имеют размер не менее 10 нм и образуют плотную пленку на поверхности Si (см. рис. 2). Из сопоставления спектров образцов CdS—УНТ видно,

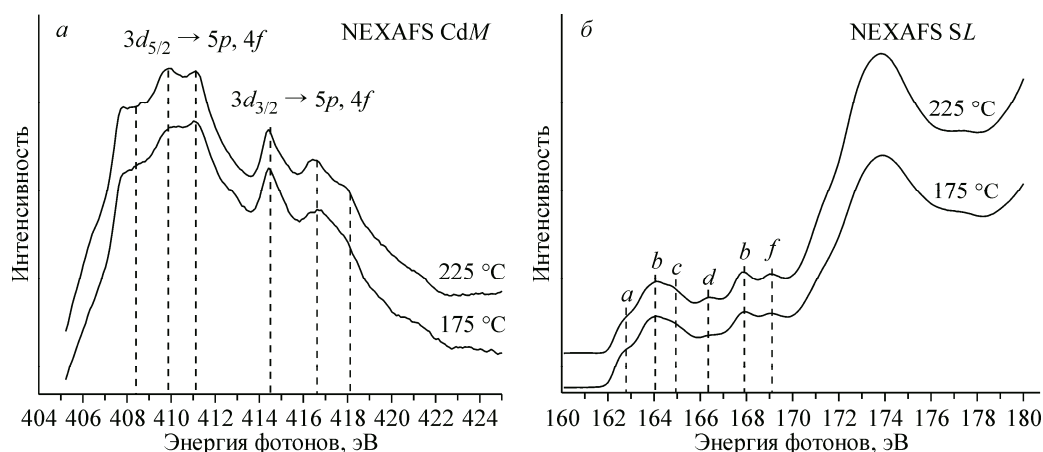


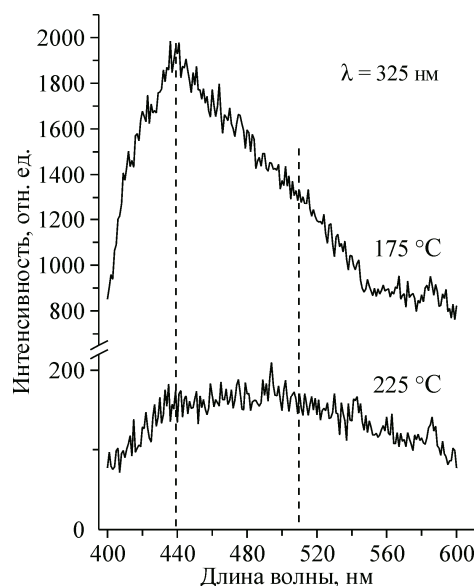
Рис. 5. NEXAFS CdM- (а) и SL-спектры (б) гибридных материалов CdS—УНТ после отжига при 175 и 225 °C

Рис. 6. Спектры ФЛ образцов CdS—УНТ после отжига при 175 и 225 °С

что в спектре образца, полученного при более высокой температуре отжига 225 °С, спектральные особенности более узкие и разрешенные в отличие от спектра образца, отожженного при более низкой температуре 175 °С. Таким образом, увеличение температуры отжига приводит к увеличению степени упорядоченности строения кристаллической решетки и к увеличению размера наночастиц.

NEXAFS спектры *SL* образцов CdS—УНТ представлены характерными особенностями *a–f*, которые обусловлены спин-орбитальным расщеплением *2p*-линий на 1,1 эВ и высокой симметрией кристалла (см. рис. 5, б). Данные особенности проявляются в спектре CdS как кубической, так и гексагональной структуры [35, 36]. Низкоэнергетическое плечо *a* наблюдали в спектре объемного CdS и было связано с экситоном вблизи края поглощения *SL*<sub>3</sub> [37]. Уменьшение размера частиц CdS приводит к низкоэнергетическому сдвигу особенности *a*. Спектры образцов CdS—УНТ имеют форму, похожую на спектр объемного CdS во всем энергетическом диапазоне, что еще раз подтверждает, что наночастицы CdS имеют высокоупорядоченную кристаллическую структуру. Из сопоставления спектров видно, что в образце CdS—УНТ, полученном при меньшей температуре отжига 175 °С, особенность *a* более четко выражена, чем в спектре образца, отожженного при 225 °С. Следовательно, частицы CdS имеют меньший размер после отжига при более низкой температуре. Следует отметить, что в NEXAFS *SL*-спектрах не выявлено вклада сульфатной серы, которая была обнаружена в РФЭС спектрах *S2p*, следовательно, сульфатная сера находится на поверхности наночастиц и отсутствует в их объеме.

Спектры ФЛ образцов CdS—УНТ, отожженных при двух различных температурах, сравниваются на рис. 6. Невысокая интенсивность ФЛ образцов CdS—УНТ относительно наночастиц CdS на кремниевой подложке связана с безызлучательным переносом носителей заряда с наночастиц CdS на УНТ [38]. Кроме того, увеличение концентрации сульфатной серы в наночастицах CdS на УНТ также может уменьшать интенсивность ФЛ. Спектры ФЛ образцов CdS—УНТ представлены двумя полосами при ~440 нм (2,8 эВ) и ~510 нм (2,4 эВ) (см. рис. 6). Ранее было предположено, что низкоэнергетическая полоса связана с излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда через поверхностные или дефектные состояния наночастиц, а высокоэнергетическая полоса обусловлена рекомбинацией экситонов в наночастицах CdS [23]. Кроме того, в нанокристаллических пленках CdS, полученных методом ЛБ, происходит транспорт носителей заряда из больших наночастиц CdS в меньшие, которые локально связаны между собой [22]. Низкая интенсивность высокоэнергетической компоненты в спектре образца CdS—УНТ, отожженного при более высокой температуре 225 °С, указывает на уменьшение концентрации примесных уровней-ловушек внутри запрещенной зоны кристаллитов CdS, связанных со структурными дефектами и состояниями поверхности. Уменьшение интенсивности низкоэнергетического максимума, скорее всего, обусловлено уменьшением концентрации нанокристаллов CdS малого размера. Таким образом, увеличение температуры отжига наночастиц CdS, сформированных в пленке ЛБ, приводит к увеличению кристалличности наночастиц и увеличению размера нанокристаллов за счет укрупнения зерен пленки.



#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФЭС и NEXAFS исследованы состав и строение гибридных материалов на основе массивов ориентированных УНТ и наночастиц CdS, полученных методом ЛБ и отожжен-

ных в вакууме при 175 и 225 °С. Сравнение спектров образцов CdS—УНТ со спектрами наночастиц CdS на кремниевой подложке показало, что природа подложки не оказывает существенного влияния на состав и электронное строение CdS, за исключением увеличения концентрации сульфатной серы на поверхности наночастиц, сформированных на УНТ, и небольшого переноса электронной плотности на УНТ. CdS имеют высокоупорядоченную кристаллическую структуру и низкую концентрацию полисульфидной серы на поверхности, что, возможно, связано с плотной упаковкой наночастиц в пленке CdS. Увеличение температуры отжига матрицы от 175 до 225 °С приводит к увеличению размера и степени кристалличности наночастиц CdS, что понижает интенсивность фотолюминесценции гибрида CdS—УНТ.

Авторы выражают благодарность В.С. Суляевой и к.ф.-м.н. М.А. Каньгину за измерения РЭМ изображений, А.В. Ищенко за измерения ПЭМ, и Берлинскому центру материалов и энергии им. Гельмгольца за возможность проведения измерений РФЭС и NEXAFS в рамках Российско-Германской лаборатории.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-3277.2017.2.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pal U., Silva-González R., Martínez-Montes G., Gracia-Jiménez M., Vidal M.A., Torres Sh. // *Thin Solid Films*. – 1997. – **305**. – P. 345.
2. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. A. // *Chem. Rev.* – 2005. – **105**. – P. 1025.
3. Weller H. // *Adv. Mater.* – 1993. – **5**. – P. 88.
4. Гевко П.Н., Зарубанов А.А., Журавлев К.С., Булушева Л.Г., Ларионов С.В., Окотруб А.В. // *Коллоид. журн.* – 2016. – **78**. – С. 11.
5. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Yu.V., Kanygin M.A., Larionov S.V. // *Phys. Stat. Sol. B*. – 2012. – **249**. – P. 2572.
6. Okotrub A.V., Kanygin M.A., Bulusheva L.G., Gevko P.N., Larionov S.V., Zarubanov A.A., Zhuravlev K.S. // *Phys. Stat. Sol. B*. – 2013. – **250**. – P. 2759.
7. Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. // *Science*. – 2002. – **297**. – P. 787.
8. Robel I., Bunker B.A., Kamat P.V. // *Adv. Mater.* – 2005. – **17**. – P. 2458.
9. Okotrub A.V., Gusel'nikov A.V., Algaer Yu.A., Kudashov A.G., Larionov S.V., Bulusheva L.G. // *Phys. Stat. Sol. B*. – 2010. – **247**. – P. 2859.
10. Hu C., Wang Y., Chen S., Cheng H., Lin M., Zhang Y., He D., Liu X., Liu J. // *RSC Adv*. – 2016. – **6**. – P. 78053.
11. Li X., Jia Y., Cao A. // *ASC Nano*. – 2010. – **4**. – P. 506.
12. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Y.V., Larionov S.V., Zarubanov A.A., Zhuravlev K.S. // *J. Nano-electr. Optoelectr.* – 2013. – **8**. – P. 36.
13. Li C., Tang Y., Yao K., Zhou F., Ma Q., Lin H., Tao M., Liang J. // *Carbon*. – 2006. – **44**. – P. 2021.
14. Baviskar P., Chavan P., Kalyankar N., Sankaraj B. // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – **258**. – P. 7536.
15. Кудашов А.Г., Леонова Т.Г., Куреня А.Г., Данилович В.С., Булушева Л.Г., Ларионов С.В., Окотруб А.В. // *Изв. АН Сер. хим.* – 2010. – № 9. – С. 1674.
16. Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Урицкая А.А. // *Успехи химии*. – 2015. – **84**. – С. 225.
17. Okotrub A.V., Asanov I.P., Larionov S.V., Kudashov A.G., Leonova T.G., Bulusheva L.G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – **12**. – P. 10871.
18. Ретинский С.М., Свешикова Л.Л., Хапов Ю.И. // *Журн. физ. химии*. – 1998. – **72**. – С. 825.
19. Гутаковский А.К., Покровский Л.Д., Ретинский С.М., Свешикова Л.Л. // *Журн. структур. химии*. – 1999. – **40**. – С. 589.
20. Свит К.А., Протасов Д.Ю., Свешикова Л.Л., Шестаков А.К., Туйс С.А., Журавлев К.С. // *Физика и техника полупроводников*. – 2014. – **48**. – С. 1237.
21. Valentini L., Bavastrello V., Armentano I., D'Angelo F., Pennelli G., Nicolini C., Kenny J.M. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – **392**. – P. 214.
22. Багаев Е.А., Журавлев К.С., Свешикова Л.Л. // *Физика и техника полупроводников*. – 2006. – **40**. – С. 1218.
23. Багаев Е.А., Журавлев К.С., Свешикова Л.Л., Бадмаева И.А., Ретинский С.М., Voelskow M. // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – **37**. – С. 1358.
24. Mandal P., Talwar S.S., Srinivasa R.S., Major S.S. // *Appl. Phys. A*. – 2009. – **94**. – P. 577.
25. Narayanam P.K., Srinivasa R.S., Talwar S.S., Major S.S. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2011. – **380**. – P. 292.



26. *Кудашов А.Г., Курена А.Г., Окотруб А.В., Гусельников А.В., Данилович В.С., Булушева Л.Г.* // Журн. техн. физ. – 2007. – **77**. – С. 96.
27. *Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Кудашов А.Г., Белавин В.В., Комогорцев С.В.* // Российские нанотехнологии. – 2008. – **3**. – С. 28.
28. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. – USA, Minnesota: Physical Electronics, Inc, 1995.
29. *Stoev M., Katerski A.* // J. Mater. Chem. – 1996. – **6**. – P. 378.
30. *Winkler U., Eich D., Chen Z.H., Fink R., Kulkarni S.K., Umbach E.* // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **306**. – P. 95.
31. *Bulusheva L.G., Fedoseeva Yu.V., Kurenaya A.G., Vyalikh D.V., Okotrub A.V.* // J. Phys. Chem. C. – 2015. – **119**. – P. 25898.
32. *Pietzsch A., Suljoti E., Nagasono M., Föhlisch A., Wurth W.* // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. – 2008. – **166-167**. – P. 81.
33. *Svit K.A., Zhuravlev K.S.* // J. Phys. Chem. C. – 2015. – **119**. – P. 19496.
34. *Das N.M., Roy D., Gupta P.S.* // Mater. Res. Bull. – 2013. – **48**. – P. 4223.
35. *Sugiura C., Hayasi Y., Komuro H., Kiyono S.* // J. Phys. Soc. Jpn. – 1971. – **31**. – P. 1784.
36. *Zhou L., Callcott T.A., Jia J.J.* // Phys. Rev. B. – 1997. – **55**. – P. 5051.
37. *Lüning J., Rockenberger J., Eisebitt S., Rubensson J.-E., Karl A., Kornowski A., Weller H., Eberhardt W.* // Solid State Commun. – 1999. – **112**. – P. 5.
38. *Зарубанов А.А., Журавлев К.С., Дуда Т.А., Окотруб А.В.* // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – **95**. – С. 403.